

THÈSE
PRÉSENTÉE
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par
Michel DUVAL



THÈSE : Caractérisation des polycondensats formophénoliques par chromatographie sur gel.

Soutenue le 27 Mai 1970 devant la Commission d'Examen.

MM. G. CHAMPETIER

Président

C. QUIVORON

S. KOHN

}
Examineurs

O. N. E. R. A.
29, Avenue de la Division Leclerc,
92 CHATILLON

1970

THÈSE
PRÉSENTÉE
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par
Michel DUVAL



THÈSE : Caractérisation des polycondensats formophénoliques par chromatographie sur gel.

Soutenue le 27 Mai 1970 devant la Commission d'Examen.

MM. G. CHAMPETIER

Président

C. QUIVORON

S. KOHN

}
Examineurs

O. N. E. R. A.
29, Avenue de la Division Leclerc,
92 CHATILLON

1970



REMERCIEMENTS

Qu'il me soit permis d'adresser mes très respectueux remerciements à la Direction de l'Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales, qui a bien voulu subventionner cette étude, et à M. le Professeur G. CHAMPETIER, Membre de l'Institut, qui a accepté de patronner cette thèse, et d'en présider le jury.

M. QUIVORON, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Paris, et M. KOHN, Chef de Division à l'O.N.E.R.A. ont accepté d'être membres du jury. Je les en remercie vivement.

Je tiens en outre à exprimer à M. KOHN ma particulière reconnaissance pour l'intérêt continuel et très chaleureux qu'il a apporté à mes recherches et à mes difficultés.

Un grand merci enfin à tous mes amis et à tous ceux, à l'O.N.E.R.A., qui ont, par leur soutien, leurs conseils, et toutes les gentilleses qu'ils m'ont prodiguées, rendu mon travail si enrichissant, et mon séjour si attachant.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
RÉSUMÉ	2
I - INTRODUCTION	3
II - ÉTAT DE LA QUESTION	3
III - MÉTHODES EXPÉRIMENTALES	5
III,1. Synthèse des résols et novolaques	5
III,2. Méthodes de fractionnement	7
III,2.1. Précipitation fractionnée	7
III,2.2. Chromatographie par gradient d'élution	7
III,2.3. Chromatographie sur gel	7
III,3. Méthodes d'identification	9
III,3.1. Chromatographie sur papier	9
III,3.2. Spectrographie infrarouge	10
III,3.3. Détermination des masses moléculaires moyennes en nombre	10
III,4. Autres méthodes d'examen des résols et résines	10
III,4.1. Dosage du phénol et du formol libres	10
III,4.2. Détermination du point de gel	10
III,4.3. Réticulation finale des résols et novolaques	10
III,4.4. Analyses thermogravimétriques des résines	10
IV - RÉSULTATS	11
IV,1. Caractéristiques d'une résine	11
IV,1.1. Méthodes de fractionnement par solubilité	11
IV,1.2. Mise au point de l'appareillage de chromatographie sur gel	13
IV,2. Applications à la caractérisation de diverses préparations formophénoliques	21
IV,2.1. Influence de la nature du catalyseur sur la composition d'un condensat formophénolique	21
IV,2.2. Influence du rapport initial formol/phénol sur la composition du résol	23
IV,2.3. Influence des traitements physiques sur la composition finale d'un résol	24
IV,2.4. Analyse de résols industriels et recherche d'une corrélation entre la composition des résols et la thermostabilité des résines	25
IV,3. Application à l'étude de la réaction de condensation	28
IV,3.1. Détermination d'un ordre global de réaction	28
IV,3.2. Evolution d'une polycondensation, en fonction du temps	32
CONCLUSION	36
ANNEXE 1 - TABLE DES LONGUEURS, ANGLES ET RAYONS MOLÉCULAIRES [87]	37
ANNEXE 2 - SYNTHÈSES DES PHÉNOLS-ALCOOLS DE RÉFÉRENCE	38
II,1. Parahydroxyméthylphénol (4-HMP)	38
II,2. Dihydroxyméthyl 2,4 phénol (2,4-DHMP)	38
II,3. Chloro et bromo 4 dihydroxyméthyl 2,6 phénol	38
II,4. Trihydroxyméthyl 2,4,6 Phénol	39
II,5. 3,3',5,5' Tétrahydroxyméthyl 2,2' dihydroxy-diphénylméthane	39
II,6. 2,2' Dihydroxydiphénylméthane (DPM)	39
II,7. 2,4' Dihydroxydiphénylméthane (DPM)	40
II,8. Triphénol	40
RÉFÉRENCES	41

CARACTÉRISATION DES POLYCONDENSATS FORMOPHÉNOLIQUES

PAR CHROMATOGRAPHIE SUR GEL

par Michel DUVAL

RÉSUMÉ

L'analyse chromatographique de solutions de résols dans le tétrahydrofurane, à l'aide d'un assemblage de colonnes remplies de gel de polystyrène réticulé, a été réalisée avec un pouvoir de résolution suffisant pour qu'une différenciation nette, qualitative ou semi-quantitative, puisse être mise en évidence entre divers types de résols.

Les chromatogrammes obtenus, qui représentent la distribution des divers constituants en fonction de leurs dimensions moléculaires, ont pu être interprétés grâce à des substances de référence, et à un étalonnage du système à l'aide d'une série de composés de structures connues.

La méthode a été appliquée à l'étude de l'influence de divers paramètres réactionnels (nature du catalyseur, proportion des produits de départ) sur la composition des résols. Il a été également possible de suivre l'avancement de la réaction de polycondensation en fonction du temps, et mettre en évidence certains phénomènes accompagnant le vieillissement des résols.

Descripteurs (thésaurus CEDOCAR) : Analyse quantitative – Analyse chromatographique – Plastiques phénoliques.

ANALYSIS OF PHENOL-FORMALDEHYDE CONDENSATION POLYMERS

BY GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY

SUMMARY

The chromatographic analysis of solutions of resols in tetrahydrofuran solvent, by means of a set of columns packed with cross-linked polystyrene gels, has been carried out with adequate resolving power for a clear-cut qualitative or semi-quantitative differentiation between various types of resols to be practicable.

The resulting chromatograms, which show the distribution of the different constituents by molecular dimensions, could be interpreted by the use of reference substances, and by calibration of the system against a number of compounds of known structures.

The method has been used to investigate the way in which various reaction parameters (nature of catalyst, proportion of starting materials) affect the composition of resols. It has also afforded an insight into the progress of the polycondensation reaction as a function of time, and helped to reveal certain phenomena attendant on the ageing of resols.

Descriptors (NASA Thesaurus) : Quantitative analysis – Chromatography – Qualitative analysis – Gels – Phenolic resins – Molecular weight – Phenol formaldehyde – Chemical reaction control.

I. INTRODUCTION

La chimie des polycondensats formophénoliques est bien plus complexe que celle d'autres types de polymères de condensation, tels que les polyamides, polyesters, etc...

Ce fait est dû aux deux sortes de polydispersités qui se manifestent dans les résols en ce qui concerne aussi bien les masses moléculaires, que les types mêmes de structure chimique des molécules. Ainsi, par exemple, on peut prévoir 13 203 structures isomères linéaires pour un polymère n'ayant que dix unités phénoliques liées les unes aux autres par ponts méthylène en position ortho ou para [1] ; or, ce mode d'enchaînement n'est évidemment pas le seul possible. Quant aux masses moléculaires, dans un résol moyen, elles peuvent se situer entre celle de l'eau et 7 000 [2].

Faute de mieux, on a l'habitude de caractériser ces polycondensats par des grandeurs physiques globales comme l'indice de réfraction ou la viscosité. Or, des mélanges extrêmement variables en composition et en masses moléculaires peuvent correspondre à des caractéristiques physiques voisines ou identiques. Même un dosage de certains constituants, eau, formaldéhyde ou phénol, combiné avec les mesures de constantes physiques, ne conduit pas à une définition correcte d'un polycondensat. Seul un fractionnement serait susceptible de caractériser d'une façon un peu plus rationnelle de tels mélanges.

Un fractionnement, selon les masses moléculaires, suivi d'un examen chimique ou physico-chimique des fractions, permettrait de définir d'une façon précise de tels polycondensats. Mais déjà, un fractionnement, selon les masses moléculaires, devrait permettre de suivre l'avancement d'une réaction de polycondensation, la caractérisation d'un polycondensat et de son vieillissement.

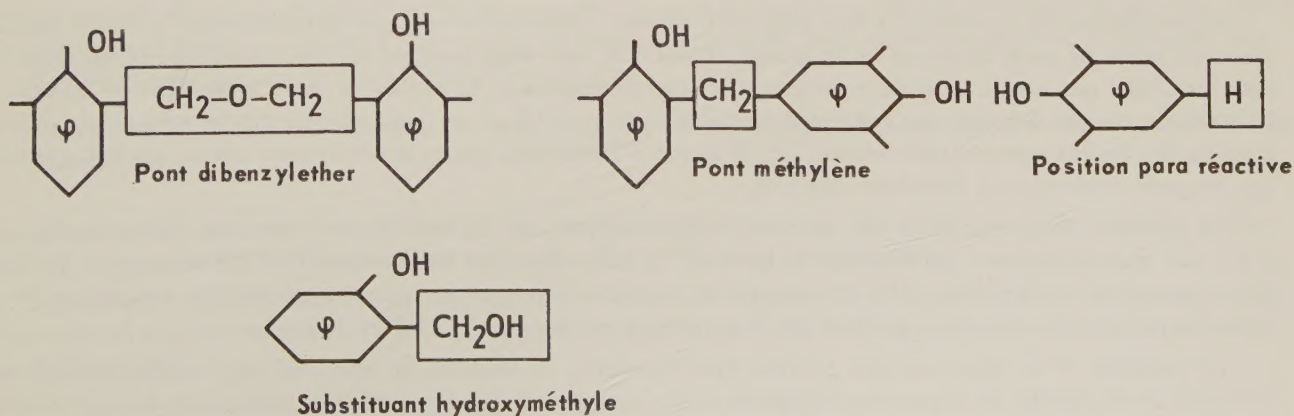
Le but de ce travail est la recherche d'une telle méthode. Après avoir essayé diverses techniques, c'est la chromatographie sur gel, accompagnée de l'examen de certaines fractions par d'autres méthodes, qui nous a permis d'aboutir à un mode d'examen plus correct des polycondensats.

II. ÉTAT DE LA QUESTION

Dans une bibliographie sommaire, il nous paraît indispensable pour la clarté de l'exposé, de rappeler tout d'abord, brièvement, quelques unes des données concernant la structure et la chimie des résines phénoliques, qui ont déjà fait l'objet de mises au point très complètes [3], [4], [5], mais assez anciennes, et de les compléter par quelques unes des études plus récentes qui ont relancé l'intérêt des recherches sur les résines phénoliques.

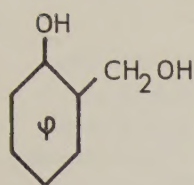
Les polymères phénol-formaldéhyde, premières résines entièrement synthétiques qui ont été développées commercialement, ont fait l'objet de nombreuses recherches pendant les cinquante dernières années. Pourtant, la réactivité chimique et la structure de ces résines sont loin d'être parfaitement comprises.

Les auteurs s'accordent pour considérer que les résines sont constituées d'un mélange complexe de composés, présentant une double hétérogénéité, de masses moléculaires et de structures chimiques. Les noyaux des composés polycycliques seraient joints soit par des liens du type dibenzyl-éther, soit par des ponts méthylène, et pourraient présenter un nombre variable de substituants hydroxyméthyl sur le noyau, les seules positions occupées étant les positions ortho et para.



Le polycondensat est composé d'isomères de produits homologues très nombreux. Par chromatographie de partage sur papier, on a en effet pu déceler dans les mélanges phénoliques :

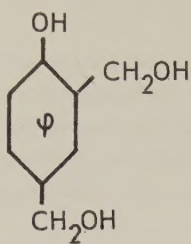
- des composés à un noyau : deux monohydroxyméthylphénols (2-HMP et 4-HMP), deux dialcools (2,4-DHMP et 2,6-DHMP), un trialcool (2, 4, 6-THMP)



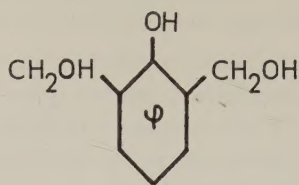
2-HMP



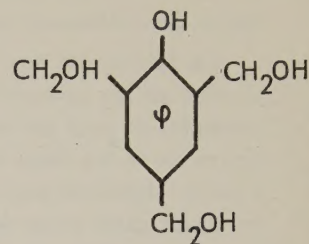
4-HMP



2,4-DHMP

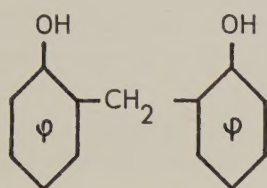


2,6-DHMP

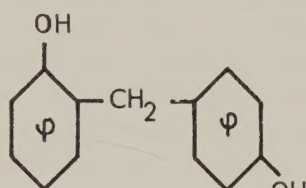


2,4,6-THMP

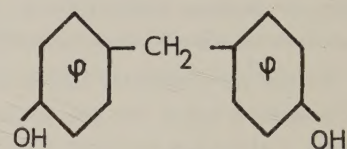
- des composés à deux noyaux : trois dihydroxydiphénylméthanés (2,2'-DPM ; 2,4'-DPM ; 4,4'-DPM) ; un monohydroxyméthyl-DPM (HMDPM) sur les six théoriquement possibles ; trois polyhydroxy-DPM sur les dix neuf théoriquement possibles (avec deux, trois et quatre fonctions alcools)



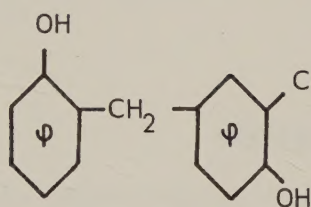
2,2'-DPM



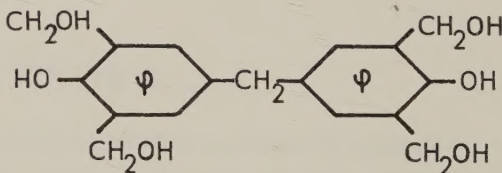
2,4' DPM



4,4' DPM



3' HM 2,4' DPM



3,3', 5,5' HM 4,4' DPM

- des composés à 3 noyaux : quatre composés, plus difficiles à déceler.

La formation préférentielle de certains de ces composés a pu être bien mise en évidence, comme une fonction des conditions dans lesquelles est effectuée la préparation.

Les résultats conduisent pourtant différents auteurs ayant opéré dans des conditions apparemment voisines, à des conclusions quelquefois divergentes : notamment les études générales de **Reese** [6] (condensation alcaline et acide à 100°), de **Finn et James** [7] (condensation à 90°, pH 0 à 11), de **Seto et Osaki** [8], **Fraser** (condensations avec des hydroxydes de métaux divalents) [9] et **Yeddnapalli et coll.** [10], [11], [12], [13] pour ne citer que quelques unes parmi les plus importantes, divergent entre autres sur la présence de HMDPM, de dibenzyl-éthers dans les résines, et sur l'importance relative des réactions de condensation et d'addition.

Le mécanisme de formation de ces composés pourrait consister en une condensation entre soit une position réactive, ortho ou para, du noyau et un groupe alcoolique, soit deux groupes polyhydroxyméthyl-DPM. Dans les deux cas, de l'eau serait éliminée pour aboutir respectivement à la formation de ponts méthylène ou éthers. L'existence de ces derniers est contestée en milieu basique [14] ou ne constituerait pas le mécanisme principal d'après des études spectrales récentes [15]. D'autres mécanismes, moins généralement admis, ont été avancés, sur lesquels nous ne nous étendrons pas [16].

Le problème de la réactivité des positions libres des phénols alcools, selon la position des substitutions, a été tout d'abord éclairci par **Freeman et Lewis** [17], puis repris par **Yeddnapalli** [10, 11] et surtout, de façon plus rigoureuse, par **Zavitsas** [18]. Ce dernier, en contradiction avec les auteurs précédents, estime que la substitution en ortho favorise la réactivité des autres positions restées libres du noyau.

Le problème de la réactivité des groupes hydroxyméthyl, en fonction de leur position, est encore très controversé et est abordé de façon très différente et peu comparable par les différents auteurs. Il en est de même du problème de l'importance relative des réactions d'auto-condensation des phénols, par rapport aux réactions d'addition du formol sur les DPM [12], [6], [8].

Une façon idéale d'aborder ces problèmes serait de pouvoir déterminer la structure et la concentration de chacun des composés individuels formés lorsque le phénol, le formaldéhyde et leurs dérivés réagissent dans des conditions quelconques.

Cela a été réalisé pour les phénols alcools à un noyau et quelques uns des composés à deux noyaux, à l'aide des techniques de chromatographie sur papier, mais il n'existe pas de méthode qui permette de séparer les autres composés individuels, tant sont voisines les caractéristiques des isomères chimiques. Dans ces cas là, on a dû se contenter d'isoler des mélanges contenant le moins de composés individuels possible par diverses méthodes de fractionnement.

La méthode de chromatographie sur papier a été introduite tout d'abord par **Imoto** et coll. [19] en 1952 et, de façon indépendante par **Freeman** [20]. La méthode, développée successivement par **Seto** et **Osaki** [8] et **Reese** [21], qui opèrent sur deux dimensions, a l'avantage de ne nécessiter que de très petites quantités de matière et d'être sensible, tout au moins qualitativement.

Le fractionnement des composés non séparés par chromatographie sur papier a été essentiellement effectué par les méthodes de précipitation et dissolution fractionnée. Dès 1936, **Vanscheidt** et coll. [22] fractionnent une novolaque dont la masse moléculaire moyenne est 640 après élimination du phénol libre. Les poids moléculaires des fractions varient entre 200 et 1 300, et leur examen montre qu'elles sont formées de produits homologues. Par la suite, de nombreux auteurs utilisent ces techniques, qui varient par les systèmes de solvant et de non-solvants employés. Le plus souvent, le résol ou la novolaque sont mis en solution dans un solvant organique et précipités par l'eau [22], [23], ou l'eau chargée de CO_2 [24], [25], ou un non-solvant organique [26], [27]; [2]. La précipitation acide a aussi été préconisée [28], ainsi que l'extraction sélective à la soude [22] ou par des solvants de force croissante [29], [30], [31],

Tous les auteurs indiquent comme source essentielle de difficultés le manque de stabilité et la réactivité des composants du résol, aggravés par la longueur des méthodes, l'examen des fractions étant compliqué par les interactions avec le solvant.

C'est pourquoi la formation de dérivés acétylés, silylés ou uréthannes, qui stabilisent la résine par blocage des groupements OH, a été employée dans d'autres travaux pour le fractionnement en composés isolés [34] ou en mélanges [32], [33]. Dans ce cas, la séparation est plus facile, mais on ne sait pas si l'on n'a pas transformé profondément la résine, ce qui limite l'intérêt de cette méthode.

III. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

III,1. Synthèse des résols et novolaques

Les différences de propriétés des résines dépendent surtout des paramètres suivants :

- a) pureté des matières premières, concentration en monomères, nature et proportion du catalyseur, température de condensation, nature du solvant, et préparation en présence ou à l'abri de l'air : ces paramètres influent très fortement sur la nature des produits formés dans un résol ou une novolaque et leur vitesse de formation.

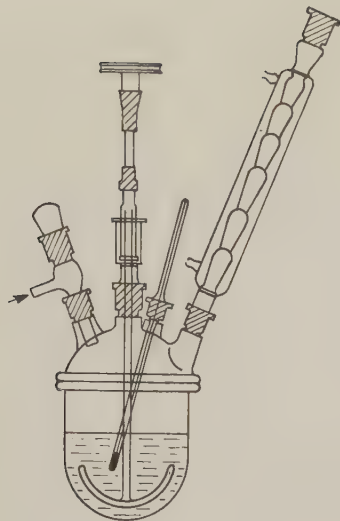
Le phénol doit être distillé avant usage pour éviter la coloration des résines [35]. Le formol peut être introduit soit en solution aqueuse (de 25 à 37 %)[36], soit à l'état naissant, par dépolymérisation du para-formaldéhyde [37];

- b) traitements physiques du résol : l'évaporation plus ou moins poussée du phénol, du formol et de l'eau contenus dans le mélange, conduit à des indices de réfraction, masses moléculaires moyennes, viscosités très différents pour des résols par ailleurs identiques ;

- c) réticulation plus ou moins avancée des prépolymères, qui transformera le comportement thermique des résines phénoliques.

Notre choix s'est porté tout d'abord sur des résols ammoniacaux, car leur faible réactivité facilite le contrôle de leur préparation, et conduit, en outre aux résines les plus thermostables.

Nous avons également étudié quelques résols sodiques, et une novolaque représentative de ce type de résine. Les résols ont été préparés suivant la méthode décrite par **Kohn S.** [37], et la novolaque suivant celle de **d'Alélio** [38].



La figure III,1. représente l'ensemble de l'installation, qui permet la préparation des résols alcalins en atmosphère inerte. Le réacteur plonge dans un bain d'huile, maintenu à température constante. L'avancement de la réaction est contrôlée par la mesure de l'indice de réfraction du résol; Quand l'indice fixé (en général 1,55) est atteint, on refroidit le résol, le transvase dans une ampoule où il décante pendant 16 heures environ, sous atmosphère inerte. La dernière phase de la préparation consiste à concentrer le résol en éliminant la plus grande partie de l'eau résiduelle. A cet effet, le résol est traité dans un évaporateur rotatif sous vide à température inférieure à 50°C, et on arrête l'opération lorsque le phénol commence à cristalliser dans le réfrigérant.

◀ Figure III,1 - Appareil de synthèse des résines

La novolaque a été préparée comme suit : on chauffe un mélange de phénol, formol et acide chlorhydrique à reflux pendant 1 heure à partir du moment où apparaît un trouble, la réaction étant initialement exothermique, Après distillation sous vide d'une trompe à eau jusqu'à 80°C, on obtient une résine translucide et cassante. Elle est coulée sur plaque de polythène, et broyée.

Les conditions de préparation des différentes résines ainsi élaborées sont résumées dans le tableau III,2.

Catalyseur	Temperature °C	Rapport molaire F/P	Concentration initiale en phénol mole/Kg mélange	Concentration initiale en formol mole/Kg mélange	Concentration initiale en catalyseur mole/Kg mélange	$\left. \begin{matrix} 25 \\ n_D \end{matrix} \right\}$ résine décanée	$\left. \begin{matrix} 25 \\ n_D \end{matrix} \right\}$ résine distillée	% poids de la phase résineuse
NH ₄ OH	86	0,97	5,80	5,62	0,32	1,545	1,605	79
NH ₄ OH	86	1,22	5,04	6,17	0,32	1,548	1,605	59
NH ₄ OH	86	2,50	3,41	8,52	0,32	1,573	1,610	45
NH ₄ OH	86	0,93	5,80	5,40	0,28	1,552	1,606	
NH ₄ OH	97	0,97	5,80	5,62	0,32	1,555	1,610	
Na OH	100	1,37	4,76	6,52	0,09			55
Na OH et 97	80-89	1,32	4,80	6,33	0,12			
H Cl	100	0,92	5,55	5,12	0,03			

◀ Tableau III,2.

III,2. Méthodes de fractionnement

III,2.1. Précipitation fractionnée

- a) Méthode directe : on a suivi les indications fournies par **Salamatova** et coll. [25] pour la précipitation fractionnée des résols ammoniacaux.

Après lavage préalable à l'eau chargée de CO_2 , le résol, en solution acétonique, est précipité par addition de quantités successives d'eau chargée de CO_2 dans un récipient thermostaté. D'autres couples de solvant et de non solvant ont également été utilisés.

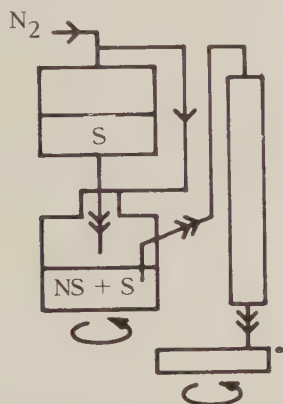
- b) Méthode indirecte : il s'agit de la méthode sommative de **Spencer** [26] qui permet de relier la fraction en poids de polymère précipité au volume de non solvant versé.

Dans une série de récipients contenant un même volume d'une solution de résine, on verse des volumes connus de non solvant. Après précipitation de la résine, et centrifugation, on prélève un volume déterminé de solution surnageante, et pèse l'extrait sec. On en déduit la fraction en poids de polymère précipité.

III,2.2. Chromatographie par gradient d'élution

Ces méthodes, qui utilisent le principe fondamental de la précipitation et de la dissolution fractionnées, n'ont pas été utilisées, à notre connaissance, dans le cas des résines phénoliques, alors qu'elles ont été largement développées pour le fractionnement d'autres mélanges très complexes, comme les fuels de pétrole, etc...

Elles consistent, en général, à déposer une petite quantité de polymère en tête d'une colonne contenant un support inerte vis-à-vis de la solution, et à éluer avec un mélange à pouvoir solvant croissant. De cette façon, les parties les plus solubles sont éluées les premières, jusqu'aux parties les plus insolubles [39].



L'appareillage est schématisé sur la figure III,3. Le gradient de pression nécessaire à l'écoulement est obtenu par simple pression d'azote. On le règle manuellement de façon à conserver un débit constant à la sortie de la colonne. Celle-ci est emplie de FLUOROPACK 80 «Variant» (40/60 Mesh).

◀ Figure III,3

Le gradient de solvant logarithmique (le plus favorable aux distributions larges) est obtenu par maintien d'un niveau constant dans le réservoir de mélange initial NS + S, par addition progressive de solvant.

Trois grammes environ de polymère sont déposés en tête de colonne, pour un volume total d'élution de 600 cm^3 , sous un débit de 5 ml/mn . Les fractions sont recueillies sur un collecteur de fractions volumétrique,

III,2.3. Chromatographie sur gel

1. INTRODUCTION ET PRINCIPE

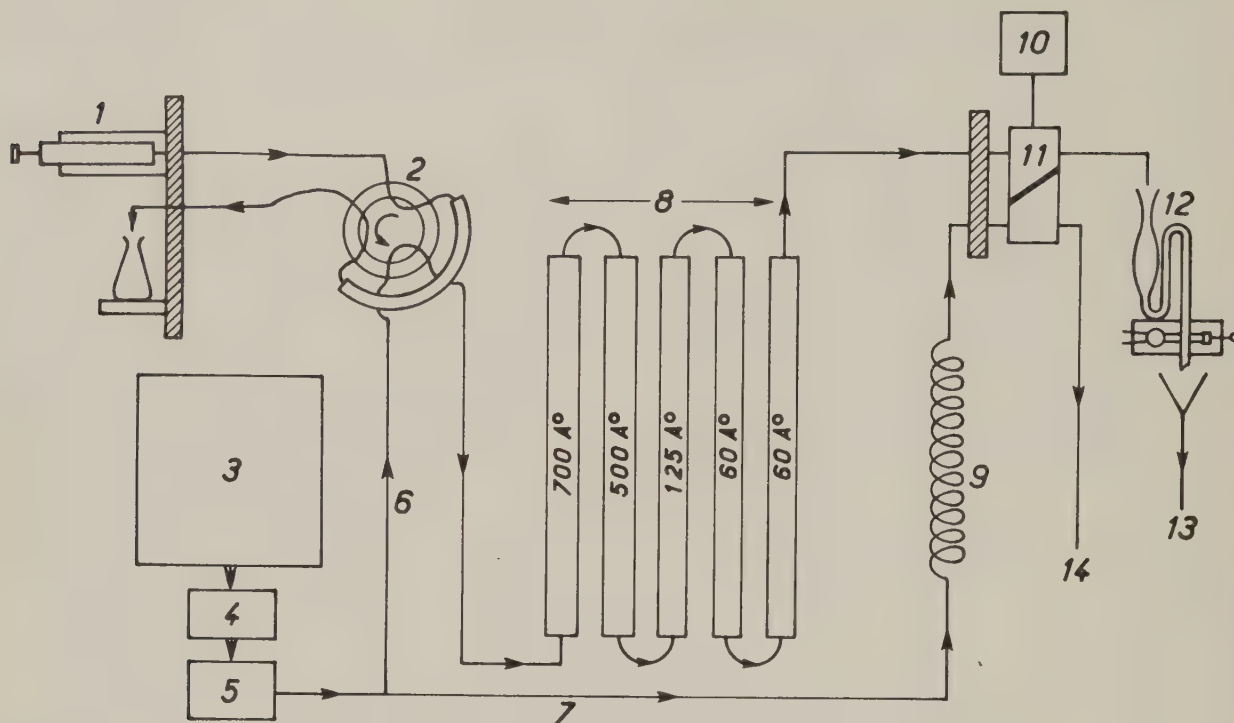
L'intérêt de la chromatographie en phase liquide est de pouvoir fractionner, en solution, des composés dont la grande instabilité ou le haut point d'ébullition limite la séparation par chromatographie gaz-liquide, comme c'est le cas pour les composés d'un résol.

La chromatographie par perméation sur gel (CPG) est une technique de chromatographie en phase liquide capable de fractionner les molécules selon leur taille [40]. Quand un échantillon est élué à travers une colonne contenant un matériau poreux complètement insoluble (gel), la séparation s'effectue par la différence du degré de «perméation» dans le gel, de molécules de tailles différentes. De très petites molécules ont à leur disposition un nombre de pores relativement important. Elles perdent beaucoup plus de temps à l'intérieur du gel que les molécules intermédiaires qui ont un volume de pores bien moins grand à leur disposition. Les plus grandes molécules ne peuvent pas pénétrer dans les pores et elles apparaissent donc les premières à la sortie des colonnes, suivies par les molécules de tailles de plus en plus faibles.

Cette méthode a été employée dans le cas des novolaques, pour caractériser la répartition en fortes masses moléculaires [23], pour identifier le pic du phénol, celui des DPM [67] et celui des composés à trois noyaux [69]. Le problème du fractionnement d'un résol a, par contre, juste été abordé [68].

2 - APPAREILLAGE

Les séparations ont été effectuées sur un appareil RECOMAT dont le schéma général de fonctionnement est indiqué sur la figure III,4.



- 1 - Support seringue, 2 - Vanne et boucle échantillon, 3 - dissolution en solvant, 4 - Dégazeur, 5 - Pompe
6 - Analyse, 7 - Référence, 8 - Colonnes, 9 - Capillaire référence, 10 - Enregistreur - 11 - Détecteur
12 - Siphon, 13 - Recueil des fractions, 14 - Réservoir

Figure III,4 - Schéma de l'appareil de chromatographie sur gel

L'éluant utilisé au cours de tous les essais est le tétrahydrofurane (THF). Ce solvant a été choisi en raison de son indice de réfraction bas et de son pouvoir solvant étendu, pour des composés polaires et non polaires et, en particulier, pour les mélanges formo-phénoliques. Mais il absorbe de l'eau et s'oxyde facilement à l'air. Aussi est-il préalablement débarrassé des peroxydes, purifié et séché par distillation sur hydrure de calcium et LiAlH_4 sous atmosphère inerte. Dans le réservoir de l'appareil, il est maintenu continuellement à l'abri de l'air par un barbotage de gaz inerte. La pureté du solvant dans le réservoir est périodiquement contrôlée par un essai à l'iodure de potassium pour vérifier l'absence de peroxydes.

Il est débarrassé des gaz dissous à la sortie du réservoir par chauffage à 50°C , afin qu'un éventuel dégazage ultérieur à l'intérieur des colonnes ne puisse altérer leur pouvoir de résolution. Les colonnes, ainsi que l'ensemble de l'appareil, sont thermostatés à une température légèrement supérieure à l'ambiante (25°C).

Les échantillons en solution, placés dans une boucle de tube capillaire servant de capacité et reliée à une vanne d'injection, sont envoyés en tête des colonnes, à la concentration moyenne de 0,5 % en poids par rapport au solvant. Le débit est maintenu constant dans le circuit échantillon et dans le circuit de référence, à une même valeur, par un système de pompe et de vannes.

Le fractionnement proprement dit a lieu dans les colonnes remplies de gel et maintenues sous courant de THF.

Les composés, séparés sur les colonnes, sont détectés à leur sortie de l'appareil par un réfractomètre différentiel (de marque WATERS ASSOCIATES) mesurant la différence d'indice de réfraction entre la solution et le solvant pur issu du circuit de référence. Le signal enregistré est proportionnel à la concentration pour un soluté donné.

Du détecteur, la solution est dirigée vers le siphon qui, contrôlé par une cellule photoélectrique, envoie un top à l'enregistreur quand il se vide, ce qui permet de graduer en unités de volume la courbe d'élu-tion. Un composé pur donnera par CPG un pic symétrique dont la position est mesurée avec cette unité.

3 - INDEXATION DES VOLUMES D'ÉLU TION

Pour pallier la variation des volumes d'élu-tion dus à l'évolution de l'état des colonnes, ou simplement à la modification de composition de l'assemblage des colonnes utilisées, et attribuer ainsi à chaque pic une valeur caractéristique du composé qu'il représente, on n'utilisera pas directement les volumes d'élu-tion, mais des coefficients K , dits de distribution, calculés de la façon suivante [39] :

$$k = \frac{V_e - V_o}{V_i} \quad \text{où} \quad \begin{cases} V_i = \text{volume interne total} \\ V_o = \text{volume vide} \\ V_e = \text{volume d'élu-tion du composé pour le même assemblage} \end{cases}$$

V_o est le volume d'élu-tion d'un composé entièrement exclu par le gel, donc de très forte masse moléculaire ($K = 0$) ;

V_i est le volume d'élu-tion d'un très petit composé, qui a accès au maximum du volume interne du gel.

Ceci revient à repérer la position des pics par rapport à certains pics de référence. En effet, pour mesurer V_o et V_i , on utilise respectivement les pics d'un polystyrol de très forte masse moléculaire, et le dernier pic des chromatogrammes, qui est celui de l'azote en solution dans le THF.

Les volumes d'élu-tion sont mesurés sur le chromatogramme en unités de volume du siphon (3,9 ml) ou « top ». Cette mesure est effectuée à hauteur de pic identique, après avoir constaté que la hauteur de pic influait très légèrement sur la position du pic (au maximum 0,1 top),

On a pu constater que la position des pics pouvait être repérée de façon très reproductible lorsqu'on l'ex-primait à l'aide du coefficient K .

III,3. Méthodes d'identification

Le fractionnement seul n'est pas suffisant s'il n'est pas complété par des méthodes d'identification des pics d'élu-tion.

III,3.1. Chromatographie sur papier

La chromatographie sur papier n'est pas ici utilisée pour fractionner les résols, mais pour identifier par leurs R_F les constituants essentiels des fractions isolées par les méthodes précédentes.

Nous nous sommes inspirés de la méthode de **Freeman** [20] modifiée par **Reese** [21] et étudiée pour divers types de papiers dans ce laboratoire par **Omnès** et **Doussin** [41].

Elle consiste en une chromatographie à deux dimensions, le premier développement, par l'eau chargée de gaz carbonique, permettant la séparation des composés suivant le nombre de noyaux contenus dans la molécule et le deuxième développement avec le mélange butanol/ammoniaque (4/1) suivant la quantité de groupes hydroxyméthyl fixés sur le ou les noyaux phénoliques.

Le papier qui donnait le plus de satisfaction était du type Schleicher and Schüll n° 2045 b.

Pour révéler les taches, on a utilisé les réactions colorées de couplage sels de diazonium-phénols. On a procédé par vaporisation successive sur le chromatogramme de deux solutions (1) et (2).

Solution (1) préparée par mélange de 1 ml de solution A (nitroaniline 1,5 g + HCl N 1000 ml) et de 0,75 ml de solution B (NO_2Na aq à 10 %) à 0°C.

Solution (2): solution aqueuse de Na_2CO_3 à 20 %.

Les résultats sont bien reproductibles et semi-quantitatifs.

III,3.2. Spectrographie infrarouge

La technique employée pour l'analyse spectrale des résines insolubles et des composés solides, est celle des pastilles de KBr avec une concentration en substance de 0,8 %. Le poids des pastilles est de 200 mg. Le composé et le bromure de K sont broyés, tamisés par le tamis 17 (norme AFNOR) et séchés. L'homogénéité des pastilles ainsi obtenue est alors suffisante pour que la technique soit reproductible.

Les spectres de composés ou de résines en solution dans le THF ou dans d'autres solvants sont obtenus par compensation. Les spectres de substances à l'état liquide sont effectués entre deux plaques de KBr.

Tous les spectres ont été enregistrés sur l'appareil Perkin-Elmer, modèle 421.

III,3.3. Détermination des masses moléculaires moyennes en nombre

Elles sont effectuées à l'aide de l'osmomètre à pression de vapeur «MECHROLAB 301 A».

La température de la chambre est respectivement de 37 et 65°C pour les solvants THF et DMF utilisés. L'appareil est étalonné préalablement avec du benzile. Les résultats sont moyennement reproductibles avec une précision de l'ordre de 10 % pour les fractions phénoliques.

III,4. Autres méthodes d'examen des résols et des résines

À côté des mesures de masses moléculaires moyennes et des examens par spectrographie IR, d'autres analyses ont été effectuées sur les résols : il s'agit du dosage du phénol et du formol libres et de la détermination du point de gel. L'analyse thermogravimétrique de résines réticulées a été effectuée dans des conditions normalisées.

D'autres méthodes structurales ont été proposées récemment pour l'examen des résols, mais leur interprétation, au dire même des auteurs, est difficile et elles n'ont pas été employées dans cette étude. Il s'agit de la RMN[42] et de la spectrométrie de masse [15],

III,4.1. Dosage du Phénol et du Formol libres

Le phénol est dosé par chromatographie gaz-liquide par une méthode dérivée de celle de Stevens et al. [43], mise au point dans ce laboratoire : le résol est chauffé à 180°C et les produits volatils envoyés à l'aide d'une pression d'entrée d'hélium porteur de 1,45 Kg/cm³, sur une colonne de 80 cm de long, de 5 mm de diamètre intérieur, et maintenue à 147°C, remplie de la phase stationnaire suivante : chromosorb P 60/80, imprégné à 20 % de succinate de diéthylène glycol. Pour le dosage, on emploie le diméthyl 2,5-phénol comme étalon interne. La reproductibilité de la méthode est de l'ordre de 1 %.

Le formol est dosé par la méthode chimique du chlorhydrate d'hydroxylamine [44]. C'est la seule méthode de dosage chimique sur des résols pour laquelle il y a des indications claires quant au caractère quantitatif de la réaction et à l'absence de réactions secondaires.

Cette méthode est apparue plus rapide qu'une autre méthode de dosage du formol, modifiée de Mokeeva [45] par chromatographie gaz-liquide, et mise au point dans ce laboratoire, la précision des résultats obtenus étant du même ordre de grandeur par ailleurs. La colonne, remplie de chromosorb P 30/60 silanisé avec de l'héxaméthylidisilazane et imprégnée à 20 % d'Ethofat 60/25, avait une longueur de 5 m, un diamètre intérieur de 5 mm. La température des colonnes et du four était de 104°C et de 120°C, la pression d'entrée 0,75 Kg/cm², l'étalon interne du n- propanol.

III,4.2. Détermination du point de gel

Un point de gel est défini, à une température donnée, comme le temps nécessaire à la prise en masse brutale d'un résol. La température choisie dans nos essais est de 80°C.

III,4.3. Réticulation finale des résols et novolaques

La méthode mise au point dans ce laboratoire [46] a été employée : les résines sont réticulées sous forme de films à 10 % dans la méthyl-éthyl-cétone ou un meilleur solvant si c'est nécessaire, sur une surface très propre de mercure.

L'opération est effectuée en atmosphère inerte, et la température programmée de façon toujours identique. Les films ainsi obtenus sont broyés, tamisés, conditionnés une heure à 180°C en atmosphère inerte avant d'être soumis à l'analyse thermogravimétrique.

III,4.4. Analyses thermogravimétriques des résines

200 mg de résine broyée et tamisée dans les conditions définies plus haut sont introduits dans un creuset de silice de 20 mm de diamètre et chauffés à raison de 5°/mn sous azote. Les thermogrammes sont obtenus à l'aide d'une thermobalance Chevenard-Adamel.

IV. RÉSULTATS

IV,1. Caractérisation d'une résine

IV,1.1. Méthodes de fractionnement par solubilité

IV,1.1.1. Précipitation fractionnée

Comme il est indiqué dans la bibliographie, les différents auteurs qui ont étudié les résols et les novolacs par les techniques de précipitation et dissolution fractionnée, ont opéré dans des conditions assez différentes de couples solvant/non solvant, de pH, et de résines de départ, et cela explique pourquoi leurs résultats sont difficilement comparables. Les masses moléculaires moyennes des fractions les plus condensées varient, en effet, de 1300 à 7000 selon les auteurs.

Aussi, dans des essais préliminaires, il a paru indispensable de déterminer les possibilités et les limites pratiques de ces techniques. C'est pourquoi un résol a été étudié par la méthode de précipitation fractionnée directe décrite au chapitre III,2. Malheureusement, les fractions obtenues avec de l'eau et de l'acétone étaient visqueuses ou huileuses, se séparaient mal du reste de la solution et du récipient ou au bout d'un temps très long. Cela pouvait provenir, entre autres facteurs, du couple solvant/non solvant défavorable. Deux couples différents ont été alors testés par la méthode de Spencer : THF/cyclohexane et Acétone/Benzène. Pour précipiter la même quantité de résol, il faut une quantité plus importante de cyclohexane que de Benzène. Celui-là convient donc mieux pour fractionner le résol en fractions plus étroites. Le couple THF/cyclohexane fournit pourtant des fractions dont la manipulation est encore difficile bien que la décantation soit plus rapide. On ne peut mesurer dans ces conditions les poids de chaque fraction avec précision et, d'autre part, les risques d'évolution du résol augmentent avec la multiplication du nombre des fractions désirées, le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre pour une fraction étant encore très long.

IV,1.1.2. Chromatographie par gradient d'élution

La méthode de précipitation fractionnée apparaît donc, appliquée aux résines phénoliques, comme très laborieuse et d'efficacité limitée. Il fallait trouver une méthode plus rapide et ne posant pas de problèmes de récupération des fractions. C'est pourquoi nous nous sommes tournés vers la méthode de chromatographie par gradient d'élution, qui est une méthode dérivée de la précipitation et dissolution fractionnée et qui répond à ces exigences.

L'appareillage utilisé a été décrit précédemment. Quatre modes de dépôt du polymère ont été expérimentés de façon à rechercher le meilleur fractionnement possible :

- dans les expériences 1 et 2, le polymère est dissout dans un mélange solvant + support et le solvant est évaporé lentement ;
- dans l'expérience 3, le mélange support + solvant + polymère est amené au point de trouble, par addition de non solvant, placé en tête de colonne, élué avec du non solvant. Par ce procédé, on a cherché à précipiter les parties les plus lourdes de la solution en premier et déposer les autres plus bas dans la colonne ;
- dans l'expérience 4, on laisse diffuser la solution de polymère, amenée au point de trouble, dans la colonne remplie du même mélange en tête de colonne et de non solvant dans le bas.

Le résol utilisé dans l'expérience 1 a été préalablement lavé à l'eau oxalique avant d'être mis en solution et déposé en tête de colonne.

L'examen des fractions par spectrographie IR a conduit à des résultats dont l'interprétation n'est pas satisfaisante en raison, d'une part, d'un léger effet d'écran dû à des traces de solvant, difficiles à éliminer totalement, même sous le vide de la pompe à huile et, d'autre part, surtout à cause de la polydispersité relative des fractions, comme le montreront les spectres de chromatographie sur gel (cf. fig. IV.28). Pour que les spectres IR des fractions soient comparables, il faudrait que ces fractions aient à peu près toutes au moins la même dispersion en masses moléculaires. Or, ce n'est pas le cas. Par contre, on peut facilement déterminer le poids de chaque fraction et sa masse moléculaire moyenne. Dans le tableau IV,1, on a rassemblé le pourcentage en poids, la masse moléculaire et l'aspect de chaque fraction isolée dans les précédentes expériences,

Ces données montrent que la fin du fractionnement est perturbée si l'on opère dans les conditions des expériences 1 et 2. Ce n'est pas le cas des expériences 3 et 4 dont les conditions se prêtent donc mieux au fractionnement correct des résols par chromatographie par gradient d'élution.

D'autre part, la courbe obtenue en portant la masse moléculaire de chaque fraction, en fonction de son pourcentage en poids, représente la courbe de distribution en masses moléculaires.

Expérience 1

Résol ammoniacal F/P = 0,50
Lavé à l'eau oxalique Mn = 410

Fractions	1	2	3	4
$\overline{M}_n$	370	545	750	515
Aspect	L	S.V	S	F

(L = liquide ; V = visqueux ; S = solide ; F = film)

Expérience 2

Résol ammoniacal F/P = 0,50
Mn = 165

Fractions	1	2	3	4	5	6
$\overline{M}_n$	-	190	400	705	480	560
Aspect	L	L.V.	S.V	S.	F.	F.
% en poids	18	18	30	16	6	6

Expérience 3

Résol ammoniacal F/P = 0,92
Mn = 354

Fractions	1	2	3	4	5	6
$\overline{M}_n$	-	270	545	515	695	1200
% en poids	20	18	23	12	18	9
Aspect	L	L	L	L.V.	S.V.	S

Expérience 4

Résol ammoniacal F/P = 0,92
Mn = 354

Fractions	1	2	3
$\overline{M}_n$	-	950	1700
% en poids	80	10	8

Tableau IV,1 - Fractionnement par chromatographie d'élution avec gradient de solvant.

La comparaison des courbes obtenue pour les expériences 2 et 3 respectivement avec des résols de F/P 0,50 et 0,92, indique que le résol de plus grand F/P initial contient un pourcentage plus élevé de composés à forte masse moléculaire (fig. IV,2).

Ceci explique pourquoi le résol de F/P = 0,92 a une masse moléculaire moyenne plus importante (660) que celle du résol de F/P = 0,50 (410) après élimination dans les mêmes conditions (lavage à l'eau + CO₂), des parties de faible masse moléculaire (eau, phénol, formol libres, etc...) qui faussent la valeur de cette masse moléculaire moyenne, puisque c'est le F/P = 0,50 qui a une masse moléculaire plus importante (165 contre 145) sans opération de lavage des résols.

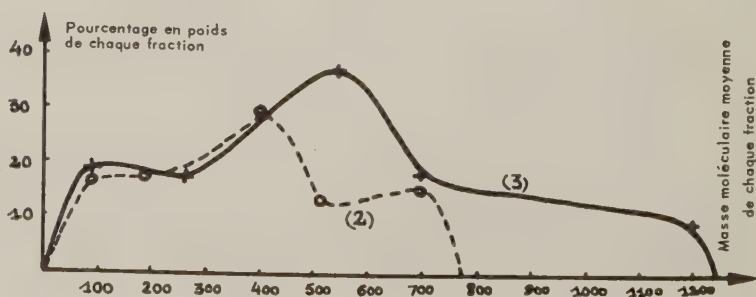


Figure IV,2 - Courbes de distribution en masses moléculaires obtenues par chromatographie d'élution sur colonne
Expérience 3 : résol F/P = 0,92 - Expérience 2 : résol F/P = 0,50

Les renseignements fournis par cette méthode sont donc qualitativement intéressants puisqu'ils permettent de construire la courbe de distribution en masses moléculaires d'un résol.

Néanmoins, la construction d'une telle courbe prend beaucoup de temps puisqu'il faut, pour chaque fraction, mesurer la masse moléculaire moyenne et déterminer le pourcentage en poids.

Or, la précision de la courbe et donc la possibilité de comparaison de divers résols dépendent du nombre des points, donc des fractions. Comme on ne peut multiplier le nombre de fractions, à cause du temps nécessaire pour les examiner, la méthode est limitée dans ses applications.

IV,1.2. Mise au point de l'appareillage de chromatographie sur gel

C'est pourquoi l'appareillage de chromatographie en phase liquide qui permet d'enregistrer directement les quantités de composés d'un mélange fractionné sur gel, pouvait laisser espérer des solutions nouvelles au problème de la distribution en masse moléculaire des résols.

Cet enregistrement est possible de façon continue, grâce à l'emploi d'un système de détection très sensible par réfractométrie différentielle.

Pour que la courbe d'enregistrement soit significative, il faut néanmoins que le fractionnement lui-même soit le meilleur possible et donc que les gels utilisés présentent un haut pouvoir de résolution.

Or, l'appareillage de chromatographie sur gel mis à notre disposition ne possédant pas un système de séparation à résolution suffisante, il a fallu l'adapter aux résols et, pour cela, étudier tout d'abord les facteurs pouvant conduire à une meilleure séparation.

IV,1.2.1. Choix du système de séparation

a) Type de gel

Le polystyrène réticulé est le gel organophile le plus couramment utilisé. Néanmoins, d'autres remplissages, tels le verre ou la silice poreux, ont été proposés [47]. Ils ne sont pas utilisables avec les composés polaires, car ils présentent alors un pouvoir d'absorption croissant avec la masse de la molécule, ce qui contredit la séparation souhaitée.

Si l'on veut utiliser néanmoins ce genre de remplissage, il faut le désactiver préalablement. Un traitement possible consiste à le traiter à reflux par une solution de hexaméthylcyclotriazane dans l'éther de pétrole. Nous avons ainsi traité des gels de silice poreux Merck (0,2-0,5 mm) et le Sphérosil X0 400 (silice de porosité contrôlée, de marque Péchiney-St-Gobain).

La résolution obtenue dans le cas d'un fractionnement de résol est faible par rapport à celle obtenue avec des gels de polystyrène, mais meilleure néanmoins qu'avec les gels de silice non traités.

b) Type de porosités

Les gels de polystyrène commercialement disponibles sont distribués par Waters Associates sous le nom de «Styragel». La limite de porosité indiquée, en Angströms signifie que seules les molécules dont la taille est plus grande que la limite de porosité seront totalement exclues par le gel. D'après les données préliminaires de plusieurs laboratoires utilisant les gels, il n'existe pas de règles bien définies permettant de choisir à coup sûr la porosité optimale pour un type de mélange donné à séparer. En principe, les gels ayant une porosité faible seront mieux adaptés à la séparation des composés de faibles dimensions moléculaires. D'autre part, le pouvoir de résolution qu'on peut exprimer en nombre de plateaux théoriques, comme dans le cas d'une colonne de distillation [48], est lié, pour une part, à la qualité de l'opération de remplissage de la colonne. La porosité et la résolution sont deux effets qui agissent de façon complémentaire et indépendante sur la séparation et le choix d'une colonne supplémentaire est, dans la pratique, délicat.

En effet, des colonnes de même porosité, fournies par le fabricant, peuvent avoir des «nombres de plateaux théoriques par pied de colonne» (NPTP), c'est-à-dire des qualités de séparation différentes selon les lots dont elles sont issues :

colonne Å	60 ₁	60 ₃	60 ₄	250 ₁	250 ₂	500	700
NPTP	540	841	620	485	480	880	880

Tableau IV,3 - Pouvoir de résolution des différentes colonnes
(mesuré avec trichlorobenzène ; solvant THF)

D'autre part, la résolution augmente avec la longueur totale des colonnes, plus ou moins vite selon la qualité ou la porosité de chaque colonne supplémentaire, sans qu'il soit possible de tirer une règle générale univoque. L'addition d'une colonne de qualité moyenne peut aussi diminuer la résolution de l'ensemble :

Jeu de colonnes	I	II	III	IV	V	VI
NPTP	208	314	345	615	690	520

Composition des jeux de colonnes :

- I : 60₁ 60₃
- II : 500 60₁ 60₃
- III : 700 500 60₁ 60₃
- IV : 700 500 60₁ 60₃ 60₄
- V : 700 500 250₁ 60₁ 60₃ 60₄
- VI : 700 500 260₁ 260₂ 60₁ 60₃ 60₄

Tableau IV,4 - Résolution de divers jeux de colonnes avec le phénol.

Enfin, quelle que soit la porosité de la colonne, le NPTP augmente avec K, coefficient de distribution, défini au chapitre précédent.

K	0,75	0,67	0,62	0,53	0,50	0
NPTP	690	600	600	500	353	151

Tableau IV,5 - Résolution du jeu de colonne V en fonction de K

Dans ces conditions, nous avons été guidés dans le choix de colonnes supplémentaires par l'examen direct des spectres d'une même résine, effectués sur chacune des colonnes initiales 700, 500, 60 et 60 A et sur des combinaisons de ces quatre colonnes.

Les combinaisons (700 500 60) et (500 60) offrent une meilleure résolution que les combinaisons (500 60 60) et (60 60), respectivement, dans le domaine des dimensions plus fortes de molécules, mais moins bonne pour les composés à dimensions faibles ou intermédiaires qui fournissent les pics se séparant le mieux, d'autre part.

Néanmoins, l'addition d'une colonne 60 supplémentaire ne provoque qu'un accroissement faible de résolution si l'on compare les combinaisons (700 500 60 60) et (500 60 60 60). Par contre, la résolution est sensiblement accrue par l'addition de la colonne 700 à la combinaison 500 60 60 60.

Une porosité intermédiaire semblait pouvoir mieux résoudre le domaine des dimensions intermédiaires et, effectivement, la combinaison donnant le spectre le mieux résolu est finalement la suivante : 700 500 250 60 60 60. C'est le spectre qui est représenté sur la figure IV,6.

L'addition d'une septième colonne 250 A n'améliore pas la séparation de façon sensible.

Le problème consiste maintenant à identifier les pics d'une telle résine, bien séparés grâce à une résolution satisfaisante, d'après les tailles moléculaires de ses constituants.



Figure IV,6 - Distribution d'un résol type avec l'assemblage de colonne V.

En effet, c'est selon la taille, ou un paramètre relié à la taille des molécules, que s'effectue leur séparation, comme on l'a vu en [40],

Il est donc nécessaire de déterminer préalablement la relation qui existe entre le volume d'élution d'un composé, par CPG, et sa taille moléculaire, et l'exprimer par une courbe d'étalonnage.

IV,1.2.2. Etalonnage de l'appareillage

La difficulté principale de cet étalonnage réside dans l'incertitude concernant le choix du repère de taille des molécules le plus convenable.

Le problème est simple pour les séries homologues de composés, de structure chimique et conformationnelle semblable : dans ce cas, la masse moléculaire convient parfaitement. Par contre, les divergences sont très grandes entre séries différentes, et d'autres repères doivent être envisagés.

Le volume molaire et la longueur de la chaîne étendue des molécules (calculée par additivité d'éléments de structure) ont été simultanément proposés comme éléments de mesure des tailles moléculaires. Avec le volume molaire, mesuré expérimentalement [49-50], **Smith et Kollmansberger** [51], pour quelques hydrocarbures et aromatiques halogénés, **Cazes et Gaskill** pour les glycols et les acides [52] obtiennent un faisceau de droites en fonction du volume d'élution, bien moins divergent que dans le cas du classement par masses moléculaires.

Hendrickson [53-54] a introduit comme mesure de longueur des molécules, le « nombre effectif d'atomes de carbone », égal à la longueur par atome de carbone d'un alcane normal (1,25 Å). Les « éléments de structure » des hétéroatomes sont exprimés avec cette unité en les calculant à l'aide des tables de longueur et d'angle de liaison. Il trace une droite moyenne par les points obtenus, pour diverses molécules, en portant le nombre effectif d'atomes de carbone en fonction du volume d'élution. Puis il énonce des règles empiriques pour adapter les valeurs calculées aux valeurs observées. La relation devient alors approximativement linéaire ; les données précédentes de **Cazes** vérifient cette méthode.

Néanmoins, cette méthode n'est simple que pour des molécules en chaîne droite, dont la longueur totale s'obtient effectivement par l'addition des éléments structuraux.

Quand la molécule présente une conformation non linéaire par courbure ou par substitutions et branchements, il faut tenir compte alors des inclinaisons relatives des éléments structuraux entre eux, ce qui rend le calcul très compliqué, voire impossible.

C'est le cas de la plupart des composés phénoliques, même les plus simples.

C'est pourquoi une autre méthode de mesure des longueurs moléculaires doit être adoptée, qui consiste à utiliser les modèles moléculaires éclatés. (Elle sera employée non seulement pour les composés phénoliques, mais aussi pour tous les autres composés utilisés pour l'étalonnage de l'appareil). Ces modèles moléculaires, eux-mêmes, sont construits par référence aux longueurs et aux configurations moléculaires indiquées dans l'annexe 1.

Le bien fondé de ce choix est vérifié pour des séries non homologues de composés, dont la conformation, en solution dans le THF, est bien connue par ailleurs :

- des alcanes et éthers normaux à chaîne courte, et donc linéaire [55],
- des dérivés aromatiques et cycliques rigides.

On constate en effet, qu'en portant le logarithme de leur longueur (en Å), en fonction de K, on obtient une droite moyenne dont les points s'écartent au maximum de 0,5 Å, tableau IV,7 et figure IV,8.

COMPOSÉS	L Å	K	COMPOSÉS	L Å	K
PENTANE	9,5	0,830	CHLOROBENZÈNE	8,7	0,891
HEXANE	10,6	0,785	DICHLOROBENZÈNE	9,9	0,839
HEPTANE	11,9	0,748	TRICHLOROBENZÈNE	9,9	0,840
NONANE	14,5	0,672	TETRACHLORURE de CARBONE	8,5	0,885
CYCLOHEXANE	7,5	0,915	ETHER ETHYLIQUE	9,1	0,865
BENZÈNE	7,2	0,956	OXYDE de BUTYLE	14	0,690
TOLUÈNE	8,2	0,916	DIPHENYLETHER	12,5	0,712
ETHYLBENZÈNE	9,4	0,860			
PARAXYLÈNE	9,2	0,891			
DIPHÉNYLMÉTHANE	11,2	0,781			

Tableau IV,7 - Tailles moléculaires des composés de calibration

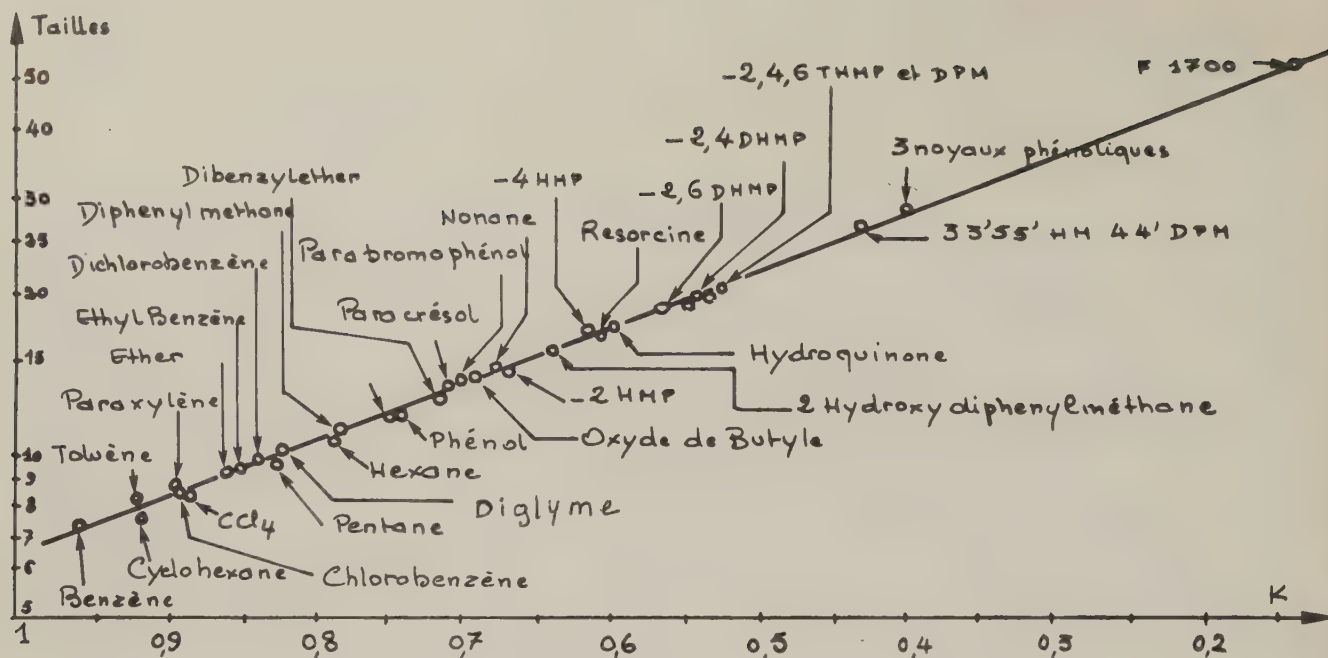


Figure IV,8 - Calibration des colonnes de styragel

Le repère de taille moléculaire choisi se prête donc bien à un étalonnage commun pour tous ces composés. La conformation des composés hydroxylés, alcooliques ou phénoliques, en solution dans le THF, est beaucoup moins bien connue. On doit, pour mesurer la longueur des composés, tenir compte des phénomènes d'association soluté-solvant. On sait, en effet, que le THF, choisi dans cette étude en raison de son bon pouvoir solvant des résines phénoliques, donne facilement une liaison hydrogène avec l'hydrogène mobile du groupement -OH [56-57-58].

Effectivement, les monophénols (p. crésol, p.bromophénol, p.chlorophénol) ont un comportement d'élution qui ne s'explique que par la formation d'une liaison entre le groupe -OH et le THF. Leur longueur, calculée avec les modèles moléculaires et une molécule de THF par OH (tableau IV,9), est identique à celle que l'on déduit du volume d'élution par la courbe de calibration précédente.

COMPOSÉS	LA°	K	COMPOSÉS	LA°	K
PHÉNOL . 1 THF	12	0,740	HYDROQUINONE . 2 THF	17,8	0,604
PARA CRÉSOL . 1 THF	13,4	0,710	RÉSORCINE . 2 THF	16,8	0,611
PARA BROMO PHENOL . 1 THF	13,9	0,700			
2. HYDROXY . DPM . 1 THF	15,4	0,638			

Tableau IV,9 - Tailles moléculaires des mono et polyphénols

Il en est de même pour les polyphénols (résorcine, hydroquinone), l'écart entre les positions cis et trans est faible et la position trans, qui donne le meilleur accord est confirmée par ailleurs [59].

Sur la base de cette association solvant-groupement OH, il devient possible maintenant d'expliquer le comportement des phénols-alcools et des autres composés modèles qui ont été préparés au cours de cette étude et dont la synthèse est décrite dans l'annexe 2. Le problème du calcul des longueurs apparentes est compliqué par les possibilités de formation de liaisons intramoléculaires, fortes entre groupements -OH et CH₂OH en ortho, et cela même en présence de solvants polaires [60-61]. Mais il n'y a pas de données précises dans la littérature en ce qui concerne les liaisons intramoléculaires des phénols alcools, dans le THF.

Aussi, il nous a paru nécessaire de vérifier l'existence des liaisons intramoléculaires, et des liaisons avec le THF, afin d'avoir une idée précise de la configuration possible de ces composés. A cet effet, les

divers composés à notre disposition ont été examinés par spectrographie IR, dans la région $3100-3600\text{ cm}^{-1}$, à l'état pur, et en solution dans le THF. La figure IV,10 rassemble ces résultats. Elle montre que les bandes de liaison entre le THF et, respectivement, les -OH phénoliques et alcooliques apparaissent à $3280-3300\text{ cm}^{-1}$, d'une part, et $3420-3430\text{ cm}^{-1}$, d'autre part (déterminées sur les spectres du phénol et de l'alcool benzylique, en solution dans le THF). La bande de liaison intramoléculaire apparaît à 3420 cm^{-1} sur les spectres à l'état solide de la saligénine et du 2,4-DHMP, ce qui est confirmé, par ailleurs [62]. Elle peut donc être masquée en solution dans le THF par la bande de liaison THF-groupe -OH alcoolique.

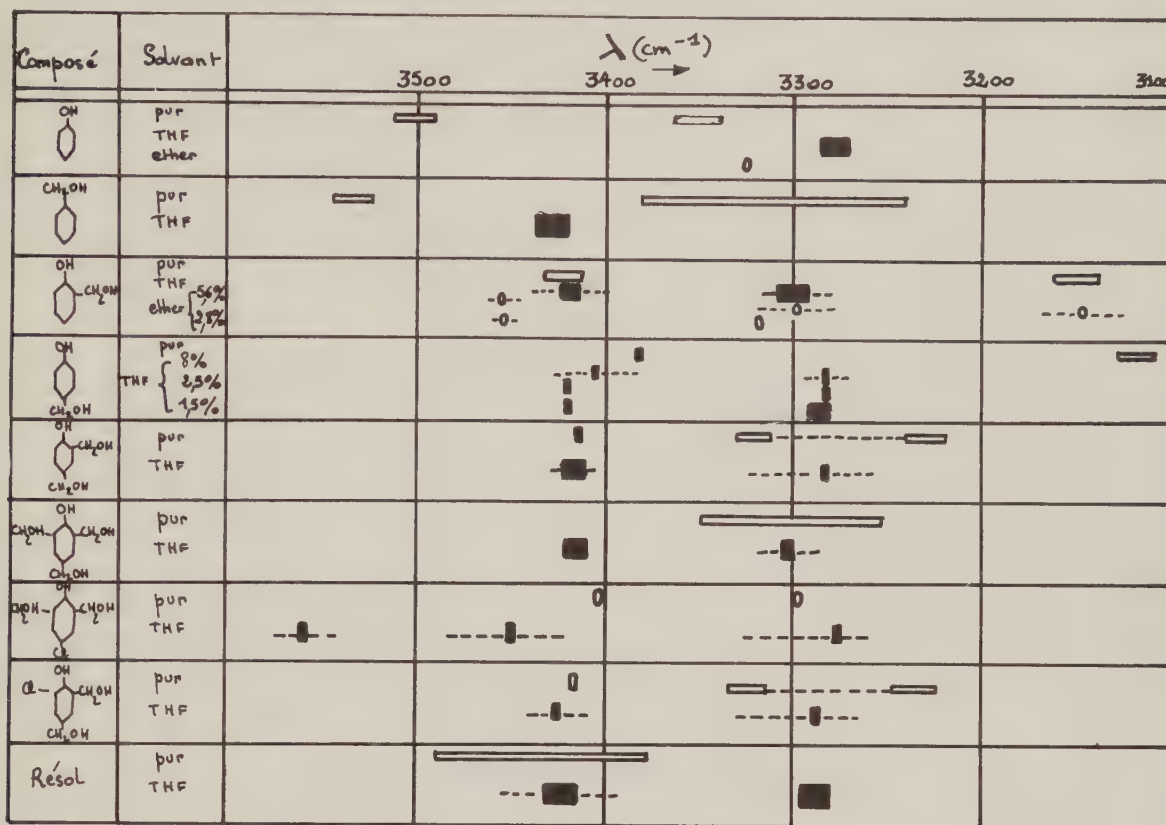
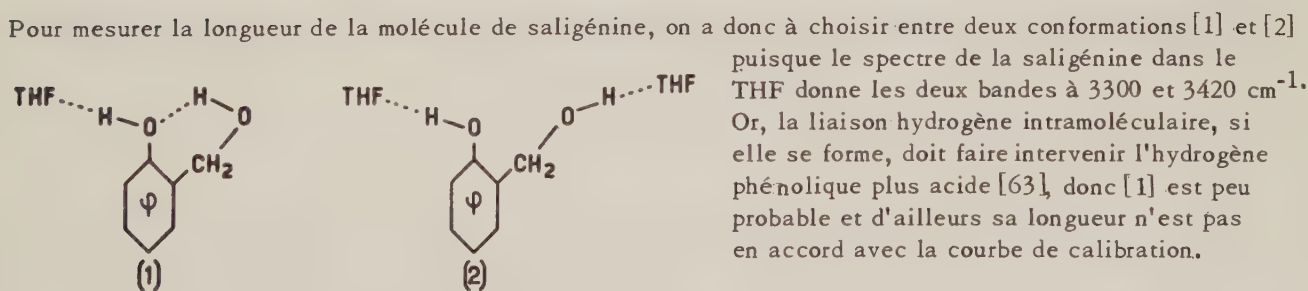


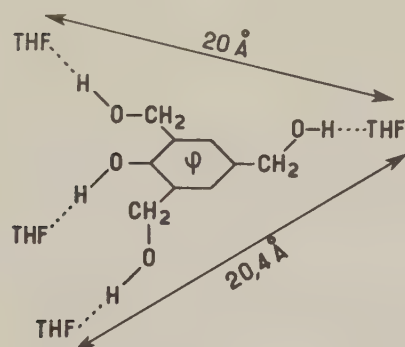
Figure IV,10 - Bandes d'absorption IR de composés modèles et d'un résol



On peut donc penser que [2] est la conformation réelle, ce qui est confirmé par le comportement d'élution et qu'il ne se formerait pas de liaison intramoléculaire dans le THF contrairement aux précédentes données.

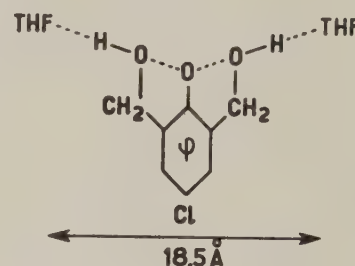
La figure IV,10 apprend, en outre, que le 4-HMP et 2,4,6-THMP ne présentent pas de liaisons intramoléculaires à l'état solide, tandis que le 2,4-DHMP et le 6-chloro 2,4-DHMP en présentent une. En solution dans le THF, les liaisons avec le solvant font leur apparition. Mais la bande de liaison THF-OH phénolique est très faible dans le cas du 2,4-DHMP, ce qui pourrait être expliqué par la liaison intramoléculaire.

Cette conformation pourrait expliquer le peu de différence entre les volumes d'élution du di-et du trialcool.



Le 2,6-DHMP lui-même n'a pu être synthétisé, mais ses dérivés bromé et chloré ont pu l'être. Ces deux derniers dérivés ont exactement le même volume d'élution. Par contre, les bromo et chlorophénol ordinaires n'ont pas le même volume d'élution ; cela indique donc que la substitution halogène n'intervient pas dans la longueur apparente des dérivés du 2,6-DHMP. On peut donc penser que le 2,6-DHMP sortirait également pour le même volume d'élution ($K = 0,56$) que ses dérivés halogénés. La longueur du dérivée halogéné du 2,6-DHMP est identique à celle correspondant à son volume d'élution, à condition de considérer une structure symétrique, suggérée par ailleurs [64].

La molécule 44'-DPM est symétrique, les noyaux étant inclinés de 52° l'un par rapport à l'autre [65]. Cette conformation étant satisfaisante pour l'accord avec la droite de calibration, nous avons conservé ce schéma pour le calcul des longueurs du dérivé 33'55'-HM-44'-DPM ainsi que des composés à plusieurs noyaux, ne présentant pas de branchements, avec une molécule de THF par groupement OH ou CH_2OH , comme l'indique le spectre IR d'un résol dans le THF. On en déduit leur volume d'élution probable par la courbe de calibration.



Les longueurs et les valeurs de K pour tous ces composés sont rassemblés dans le tableau IV,11.

L'extrapolation de la courbe de calibration à une fraction formophénolique obtenue par chromatographie sur colonne et de masse 1700, indique une longueur probable de $50 \text{ \AA}$ environ.

COMPOSÉS	L_R	K	COMPOSÉS	L_R	K
ORTHO. HMP. 2 THF	14,2	0,670	4,4' DPM. 2 THF	21	0,525
PARA. HMP. 2 THF	18	0,508	2,4'. DPM. 2 THF	20,8	0,525
2,4 DHMP. 2 THF	20,4	0,540	33'55'HM 44'DPM. THF	26	0,455
6. CHLORO. 2,4 DHMP. 2 THF	20,4	0,540	3 noyaux para - THF	27,5	0,597
4 BROMO. 2,5 DHMP. 2 THF	18,5	0,562	4 " " "	33	-
2,4,6 THMP. 4 THF	20,4	0,525	6 " " "	39	-
			F 1700	-	0,139

Tableau IV,11 - Tailles moléculaires des composés formophénoliques

IV,1.2.3. Identification des pics d'une résine

Grâce à la droite d'étalonnage, on sait relier le volume d'élution d'un pic à une taille déterminée de composé.

Dans le cas des mélanges formophénoliques, connaissant donc cette taille approximative, on peut chercher à déterminer complètement le ou les composés effectivement contenus dans le pic à l'aide d'une technique d'identification.

Pour les pics les mieux séparés, qui correspondent aux bas poids moléculaires, c'est la chromatographie sur papier qui se prête le mieux à cette identification. On prélève donc la fraction de soluté correspondant à un pic à la sortie de l'appareil. Puis on note les valeurs de K entre lesquelles on a pris le pic et les valeurs des R_F du composé principal et des composés secondaires de la fraction. Ces données, pour un certain nombre de pics isolés de mélanges formophénoliques, sont rassemblées dans le tableau IV,12.

Si le K du maximum du pic et le R_F du composé principal correspondent à un K et un R_F d'un même phénol-alcool modèle on peut attribuer le pic à ce composé.

Ces phénols-alcools de référence ont été synthétisés indépendamment. Leur préparation est décrite dans l'annexe 2.

Ainsi, la fraction $0,65 < K < 0,71$ du tableau IV,12 qui contient le pic ($K = 0,67$), est constituée d'un composé principal, dont le K maximum (0,67) et les R_F , respectivement, sont les mêmes que ceux de la saligénine pure. De même, le pic ($K = 0,62$), représenté par la fraction $0,61 < K < 0,65$ est identifié au 4-HMP. La fraction $0,535 < K < 0,62$ est composée d'un mélange de 2,4 DHMP et 2,6 DHMP, et les pics correspondant à 0,54 et 0,57 ne peuvent être confondus. Par contre, le 2,4,6-THMP et les DPM sortent au même endroit ($K = 0,525$).

D'autre part, les composés à deux noyaux sortiront tous dans le domaine $0,52 < K < 0,40$ et le plus gros composé à deux noyaux (le 33'55' HM 44'-DPM) sort pour une valeur de K égale à 0,435.

Composé	F/P		1,37 100°C 45'		1,32 89°C 124'			0,92 97°C 250'				
	Température		Résol sodique		Résol sodique			Résol ammoniacal				
	Temps											
	Valeur de R_f (Eau/Butanol)	Valeur de K	Résol total	Fraction CPG $0,36 < K < 0,5$	Résol total	Fraction CPG $0,535 < K < 0,62$	Fraction CPG $0,62 < K < 0,675$	Résol total	Fraction CPG $0,65 < K < 0,65$	Fraction CPG $0,61 < K < 0,71$	Fraction CPG $0,41 < K < 0,47$	Fraction CPG $K < 0,41$
- 2 HMP	0,72 / 0,73	0,67	F		F		F	F	F	T		
- 4 HMP	0,72 / 0,65	0,62	F		F	M	F	F	T	F		
- 2,4 DHMP	0,72 / 0,43	0,54	M		F	F	M	F			F	
- 2,6 DHMP	0,72 / 0,47	0,57	M		F	F	M	T				
- 2,4,6 THMP	0,72 / 0,23	0,523	M		T	T		T			T	
2 noyaux 1 alcool	0,59 / 0,78		M		T			M			M	
2 noyaux 2 alcools	0,60 / 0,60		M	M				M			M	
2 noyaux 3 alcools	0,60 / 0,41		M	M				M			M	
2 noyaux 4 alcools	0,61 / 0,26	0,435	M	M								
de plus de 3 noyaux	-		M	M				M			M	M

Tableau IV,12 - Chromatogrammes sur papier de préparations formophénoliques

Intensité des taches : F = fort, M = moyen, T = traces

Afin de confirmer ces attributions, un mélange synthétique a été composé de façon à obtenir les mêmes hauteurs relatives de chacun des pics que dans un résol, à partir des composés modèles. On a constaté que les pics ne sont pas déplacés de façon sensible par rapport aux pics des corps purs.

Enfin le pic $0,38 < K < 0,41$ a été attribué, au moins en partie, aux composés à trois noyaux, par référence à la droite d'étalonnage et aux composés modèles.

Le spectre du résol ainsi identifié est représenté sur la figure IV,13.

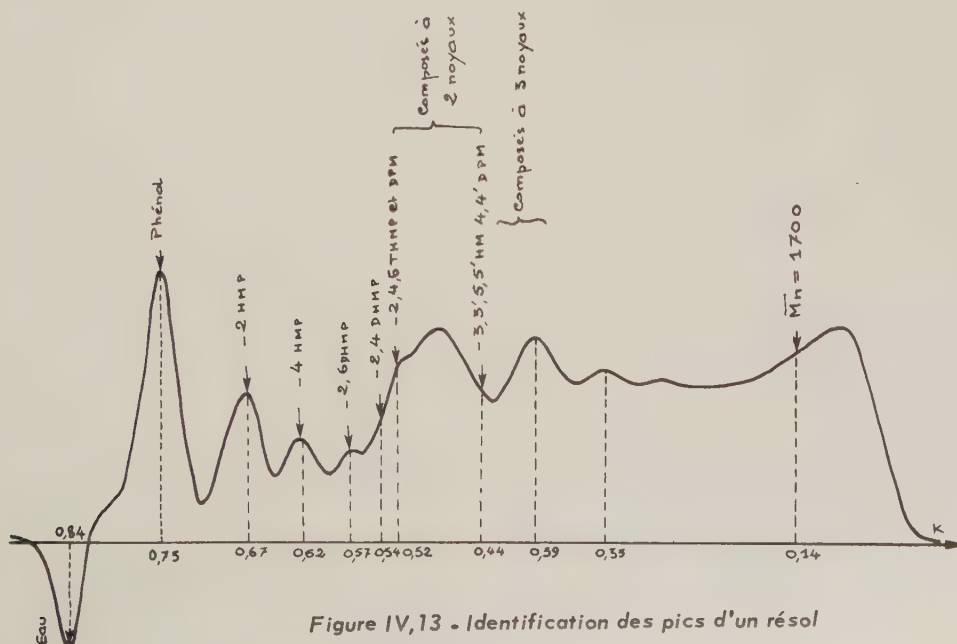


Figure IV,13 - Identification des pics d'un résol

L'examen des composés plus condensés, dont le K serait inférieur à 0,40, ne peut plus être envisagé par chromatographie sur papier, mais par spectrographie IR.

Néanmoins, cette analyse s'est avérée difficile. Si l'on opère en solution, la compensation est impossible à cause de la saturation de la bande du THF à 900 cm^{-1} , c'est-à-dire dans le domaine où l'on observe les bandes de substitution du noyau. Si on évapore le THF pour analyser directement la substance dissoute, on constate le même effet d'écran qui signifie, ou bien que même après plusieurs heures sous vide l'évaporation n'est pas totale, peut être à cause des interactions solvant-soluté, ou bien que des traces d'impuretés éventuellement présentes dans le solvant sont suffisantes, une fois fortement concentrées par évaporation, pour gêner l'examen.

IV, 1.2.4. Mesures semi-quantitatives

Les hauteurs des pics correspondant à des substances pures sont des fonctions croissantes de la quantité de substance introduite. On pourra donc comparer, de façon semi-quantitative, les hauteurs d'un même pic, dans différents spectres, à condition d'introduire les solutions dans l'appareil, à concentration et volume constant.

IV, 1.2.5. Mesures quantitatives

Dans le cas enfin, où le pic est pur, symétrique, et bien séparé des autres pics, on peut le mesurer de façon quantitative.

La façon la plus rigoureuse serait de mesurer sa surface. Pourtant, même pour les pics les mieux résolus, dans un mélange formophénolique, on constate qu'il subsiste une légère traînée sur les pics voisins.

La mesure de surface, dans ces conditions, ne serait pas sûre. Et il vaut mieux se référer à une grandeur indirecte, la hauteur maximum du pic, qui est très facilement mesurable, et la relier à la quantité de substance introduite à l'aide d'une courbe d'étalonnage préalable.

Il est nécessaire, pour cela, de normaliser au maximum la méthode. On peut jouer à la fois sur la concentration d'étalon interne et sur la quantité injectée pour effectuer le chromatogramme.

Pour l'étalonnage, on fait varier les quantités d'eau et d'étalon interne, de telle façon que le pic d'étalon ait une hauteur à peu près constante. On a pu constater, en effet, que le rapport varie peu, à condition de se placer toujours dans les mêmes domaines de concentrations.

Pour la mesure, on introduit une quantité d'étalon, telle que la hauteur du pic et le rapport des hauteurs de pic de l'étalon et de la substance à mesurer soient dans les domaines de l'étalonnage.

L'étalon interne doit bien se séparer du spectre des résols de façon à ne pas gêner le dosage. C'est le cas du polystyrol utilisé précédemment pour la mesure de V_0 .

La méthode est appliquée au phénol et à l'eau dans le but de les doser dans une résine. Ceci est particulièrement intéressant pour l'eau, dont le dosage dans les résines par la méthode de Karl Fischer est difficile. Si l'on veut, en effet, utiliser cette dernière méthode, il faut éliminer préalablement les groupes perturbateurs aldéhyde avec l'acide cyanhydrique, et on risque alors, en milieu acide, de condenser la résine, avec formation d'eau supplémentaire [66].

On constate que les courbes d'étalonnage sont parfaitement reproductibles dans les domaines de rapport en hauteurs indiqués sur la figure IV, 14. Au delà, elles dévient quelque peu et on doit donc introduire dans le mélange une quantité de polystyrol qui corresponde à un rapport convenable pour le dosage.

Cette méthode pourrait être étendue au dosage d'autres substances, même moins bien séparées, à condition qu'elles soient en quantités suffisantes, et de construire les courbes d'étalonnages de ces composés, simultanément, à partir de mélanges étalons dont les pics auraient

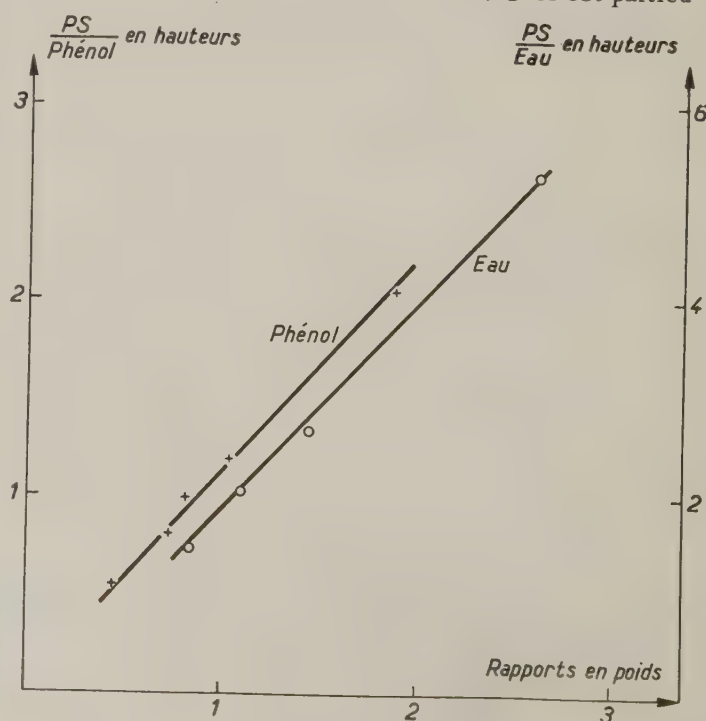


Figure IV, 14 - Etalonnage des pics de phénol et d'eau

des hauteurs relatives comparables à celles rencontrées couramment dans les mélanges formophénoliques utilisés.

Une amélioration du dosage pourrait consister à acétyle le résol, la séparation des pics étant meilleure pour les composés acétylés que pour les mêmes composés non acétylés (fig. IV,15).

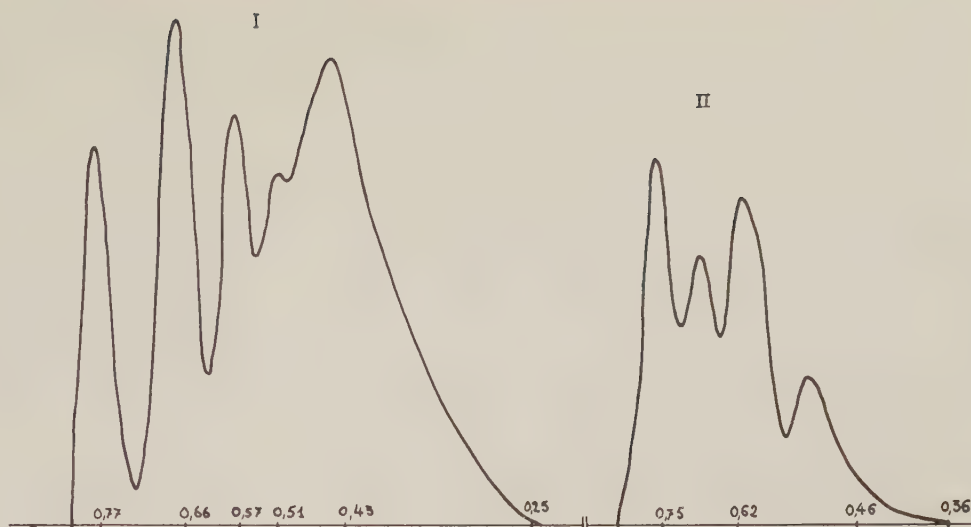


Figure IV,15 - Influence de l'acétylation d'un résol sodique
I - résol acétylé
II - résol non acétylé

IV,1.2.6. Conclusion

En résumé, la méthode ainsi mise au point permet de caractériser un mélange formophénolique, de la manière suivante :

1° - l'eau, le phénol, les différents phénols-alcools à un noyau sont séparés et identifiés. Les composés à deux noyaux, qui n'ont pu être séparés, sont représentés néanmoins par un pic unique. L'allure de la répartition en tailles moléculaires ressort également des chromatogrammes.

Les composés identifiés l'ont été par référence à des composés modèles, dont nous avons effectué la préparation et l'ordre de grandeur des tailles moléculaires a été vérifié par calibration des colonnes de séparation ;

2° - les pics très nets de l'eau et du phénol en permettent le dosage. L'évaluation de l'importance des pics des phénols-alcools est moins précise, et celle des composés à deux noyaux ou plus l'est encore moins. Cependant, les chromatogrammes ont le mérite de comporter des pics suffisamment bien résolus pour permettre la comparaison semi-quantitative, soit entre différents polycondensats, soit entre plusieurs états successifs d'un même polycondensat.

Cette nouvelle méthode est simple, rapide, et plus sensible que la plupart des méthodes précédentes d'analyse des systèmes phénoliques prépolymérisés y compris par chromatographie sur gel.

Nous verrons, dans la dernière partie de cette étude, comment évoluent les différents pics, d'une part en fonction des paramètres de la synthèse (proportions en monomère, catalyseur, traitements subis par le résol) et, d'autre part, au cours d'une polycondensation, ou au cours du vieillissement d'un résol.

IV,2. Applications à la caractérisation de diverses préparations formophénoliques

IV,2.1. Influence de la nature du catalyseur sur la composition d'un condensat formophénolique

On a procédé à la comparaison des condensats préparés avec l'acide chlorhydrique, l'ammoniaque, la soude (dans les conditions précisées dans le tableau IV,16)) et avec les hydroxydes de lithium, baryum, et zirconium, comme catalyseurs.

A cet effet, les spectres de ces différents résols, par chromatographie sur gel, ont été enregistrés dans les mêmes conditions et comparés.

L'examen de ces différents spectres permet de tirer les conclusions suivantes :

CATALYSEUR	Ammoniaque	Soude	HCl
F/P initial	0,92	1,37	0,92
Température	85 °C	100 °C	100 °C
Temps de condensation	270 mn	45 mn	60 mn

Tableau IV,16 -

a) Le spectre de la novolaque (catalyseur : HCl) se distingue nettement des spectres des résols alcalins (fig. IV,17) par la présence d'un pic très net et très distinct de DPM à $K = 0,525$, l'absence de phénols-alcools élémentaires, et de composés de substitution à deux noyaux phénoliques. Cela signifie qu'il n'y a pas, ou très peu, de substitutions hydroxyméthyle sur les noyaux phénoliques d'une novolaque. On a pu le vérifier à l'aide du bilan en phénol et formol, effectivement entrés en réaction.

Ce bilan s'obtient aisément en dosant le phénol et le formol libre dans la novolaque (tableau IV,18). Ainsi, on obtient le nombre de groupements $-CH_2-$ (ponts méthylène et groupes hydroxyméthylés) de la novolaque par noyau phénolique. Ce rapport est ici égal à 0,84, ce qui correspond à très peu de substitutions hydroxyméthyle.

Le spectre du résol, préparé avec l'hydroxyde de zirconium, est en tous points comparable à celui de la novolaque préparée avec l'acide chlorhydrique (fig. IV,19). On peut donc affirmer que ce catalyseur conduit à une résine, non pas du type résol, mais du type novolaque.

b) La différence entre les spectres des résols catalysés par l'ammoniaque et la soude est moins nette que celle observée entre les résols alcalins et acides (fig. IV,17).

Néanmoins, un résol ammoniacal peut se caractériser par une répartition à peu près régulière en composés de toutes tailles moléculaires et la présence de composés très polycondensés, tandis qu'un résol sodique ne présente pas la même régularité et ne contient pas de tels composés fortement condensés. Par contre, il contient une quantité relativement plus importante de composés à deux et trois noyaux.

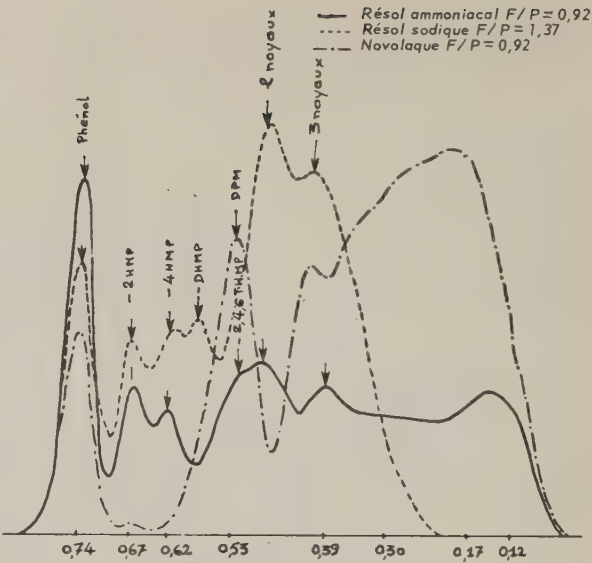
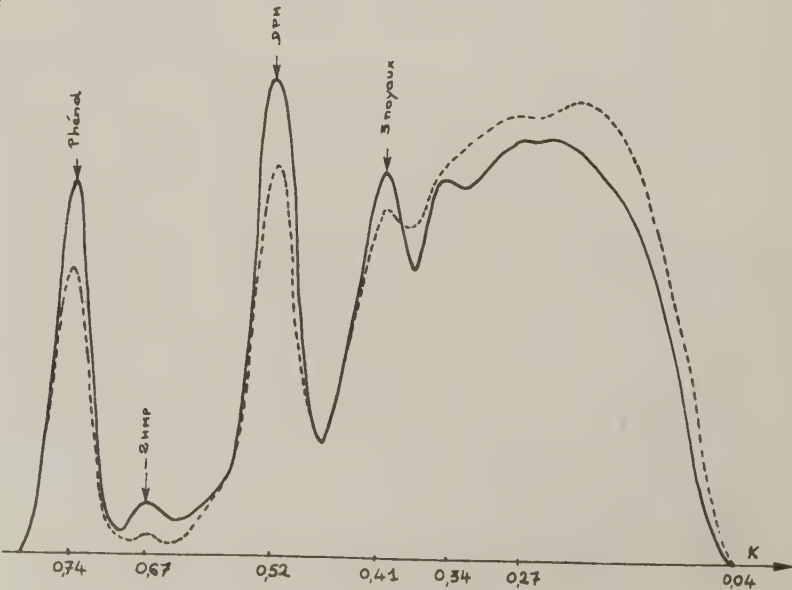


Figure IV,17 - Comparaison d'un résol ammoniacal, d'un résol sodique et d'une novolaque

C A T A L Y S E U R		NH ₄ OH			NaOH	HCl
Rapport molaire F/P initial		0,92	1,22	2,50	1,37	0,92
Répartition du catalyseur entre les phases : (en %)	aqueuse	10	10	10	20	30
	résineuse	90	90	90	80	10
Pourcentage en poids de Formol libre dans les phases :	gazeuse	0,2	0,15	0,1	—	—
	aqueuse	0,6	0,6	29	0,5	3,5
	résineuse	7	12	25	13	1,6
Pourcentage en poids total de Formol libre dans le mélange final.		8	12	54	5	15
Pourcentage en poids de phénol libre dans les phases :	aqueuse	4	3	6,7	2	1
	résineuse	23	17,5	10	11	6
Pourcentage total de Phénol libre dans le mélange final.		27	20,5	16,7	13	6,5
Rapport des quantités de formol et de phénol F/P réellement entrés en réaction (en moles)		1,18	1,33	1,37	1,50	0,84
Point de gel.		264 mn	259 mn	202 mn	68 mn	

Tableau IV,18 - Bilans totaux en Formol et Phénol effectivement entrés en réaction à la fin d'une synthèse, pour différents catalyseurs et rapport molaire F/P

Figure IV,19 - Résol catalysé par :
---- HCl
— Hydroxyde de Zirconium (colonne V)



Le spectre d'un résol catalysé par l'hydroxyde de baryum se rapproche davantage du spectre d'un résol sodique que de celui d'un résol ammoniacal (fig. IV,20).

Le spectre d'un résol catalysé par l'hydroxyde de lithium ne ressemble à aucun autre (fig. IV,20). La composition d'un tel résol est donc très différente de celle des résols précédents, contrairement à d'autres observations [18]. Les composés di et tri nucléaires sont en quantité relativement très importante. Il n'y a que des traces de phénol et de monoalcools et pas de composés fortement condensés.

IV,2.2. Influence du rapport initial Formol/Phénol sur la composition du résol

On a procédé à la comparaison des spectres des résols catalysés par l'ammoniaque et préparés avec des rapports initiaux F/P égaux à 0,92, 1,22 et 2,50. Ces spectres ont été superposés sur la figure IV,21.

On observe une diminution du rapport des hauteurs des pics de la saligénine (2-HMP) et du parahydroxyméthyl phénol (4-HMP) pour un même résol, en fonction de l'augmentation du rapport F/P initial.

Cela pourrait signifier que le 2-HMP disparaît plus vite que le 4-HMP en présence de formol et donc que le 2-HMP serait plus réactif que le 4-HMP quant à l'addition avec le formol. Ce résultat est à rapprocher de ceux obtenus après addition d'une quantité de formol supplémentaire à un résol sodique, comme on le verra plus loin.

L'examen des spectres apprend également que l'augmentation du rapport F/P se traduit, dans le domaine des composés à deux et trois noyaux, par un déplacement vers la droite du sommet des pics et un aplatissement de ces pics. Cela signifie qu'il se forme des composés à deux et trois noyaux possédant davantage de substitutions alcooliques. Cela est confirmé par la comparaison des bilans en phénol et formol effectivement entrés en réaction, pour chacun des résols examinés. En effet, le nombre de groupements $-CH_2OH$ et $-CH_2-$, par noyau phénolique, augmente avec le rapport F/P initial (tableau IV,18).

D'autres spectres ont été examinés : celui de la partie aqueuse du résol F/P = 0,92, et ceux de la partie aqueuse et de la partie résineuse la moins visqueuse du résol de F/P = 2,50 (en effet, le résol de F/P = 2,50 se sépare en trois phases, une aqueuse et deux résineuses dont l'une est plus visqueuse et plus abondantes que l'autre). Ces spectres ont été comparés à ceux de la partie la plus visqueuse qui constitue, à proprement parler, le résol.

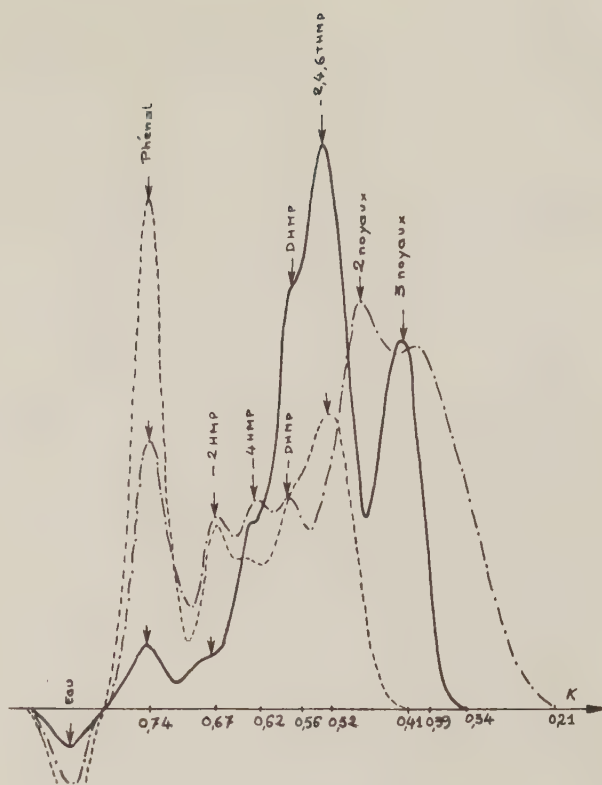


Figure IV,20 - Comparaison de résols alcalins, catalysés par :

--- Hydroxyde de Baryum
— Hydroxyde de Lithium
-.- Soude

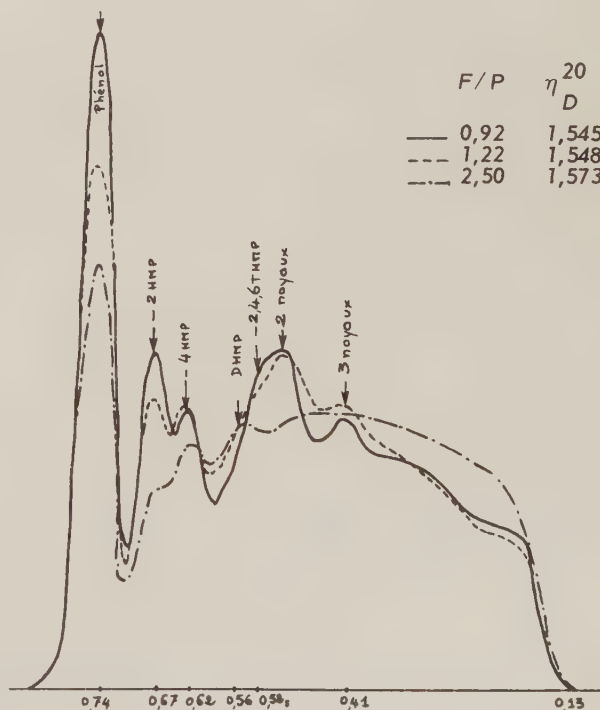


Figure IV,21 - Influence du rapport F/P initial sur la composition d'un résol ammoniacal (colonne III)

Ainsi, pour le résol de F/P 0,92 (fig. IV,22), le rapport des hauteurs des pics d'un même composé, dans la phase aqueuse et dans la phase résineuse, est plus grand pour le parahydroxyméthylphénol (4-HMP) et le 2-4-dihydrométhylphénol que pour le phénol, la saligénine (2-HMP) et les composés à deux noyaux. En conséquence, ces derniers composés sont relativement moins solubles dans l'eau. Les composés à trois noyaux sont, eux, pratiquement insolubles dans l'eau.

En ce qui concerne le résol F/P 2,50, la démixtion conduit à deux phases résineuses qui diffèrent par leur teneur en composés très polymérisés ; la composition relative des espèces intermédiaires est la même dans les deux phases (fig. IV,23).

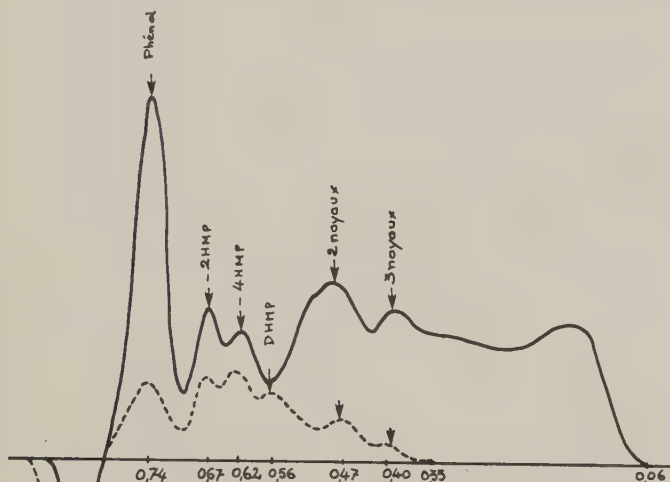
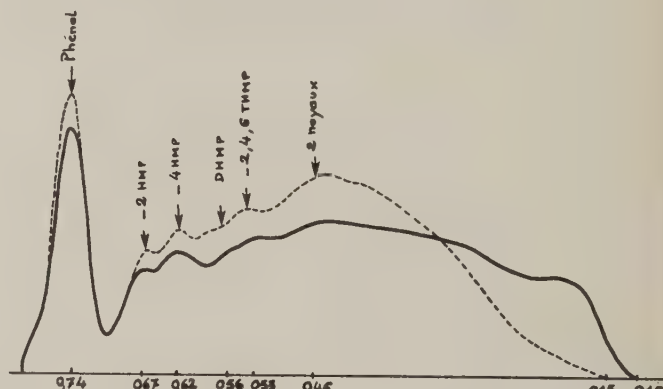


Figure IV,22 - Répartition des composés d'un résol de F/P=0,92 entre les phases :
— résineuses (colonne III)
--- aqueuses



— Phase résineuse visqueuse $n_D^{20} = 1,573$
--- Phase résineuse liquide $n_D^{20} = 1,502$ (colonne III)
Figure IV,23 - Demixtion d'un résol F/P 2,5

IV,2.3. Influence des traitements physiques sur la composition finale d'un résol

a) Distillation de l'eau

Sur la figure IV,24, on a superposé les spectres de deux résols non distillés et des deux mêmes résols après distillation. On voit que ces spectres ne diffèrent que par des proportions différentes d'eau, le reste du spectre étant identique, par ailleurs. Ceci veut dire que le traitement par distillation du résol diminue le pourcentage d'eau, sans influencer de façon notable sur la nature et la proportion des composés restants.

En outre, les quatre résols ainsi représentés ont des indices de réfraction différents. Cela indique donc que des résols, identiques par ailleurs, peuvent, parce qu'ils contiennent des proportions différentes d'eau, avoir des indices de réfraction différents et donc que, réciproquement, l'indice de réfraction n'est pas une grandeur caractéristique d'un résol.

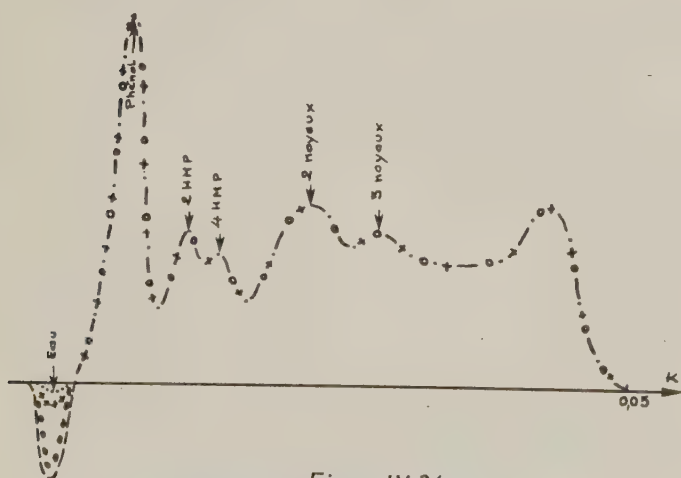


Figure IV,24 -

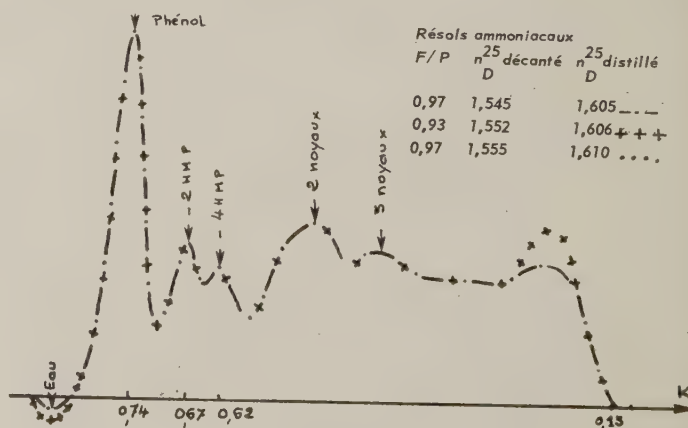


Figure IV,25 - (colonne III)

De la même façon, des résols peuvent avoir des indices de réfraction voisins (comme les résols distillés représentés sur la figure IV,25 d'indices 1,605 et 1,606) simplement parce qu'ils contiennent des quantités de produits très condensés et des quantités d'eau dans un rapport voisin, et bien que, d'un résol à l'autre, les valeurs d'un même terme de ce rapport soient différentes.

b) Lavage

Un résol a été lavé à l'eau oxalique (milieu faiblement acide) et le produit analysé par chromatographie sur gel. La figure IV,26 montre que le lavage a permis d'enlever toutes ces fractions légères, sans provoquer une polycondensation plus poussée.

c) Fractionnement par chromatographie d'élution

Les chromatogrammes des fractions du résol ammoniacal de F/P 0,92, obtenus par chromatographie d'élution au cours de l'expérience 3 (paragraphe IV,1.2), sont présentés sur le graphique figure IV,27.

Comme on pouvait s'y attendre, le fractionnement par chromatographie d'élution permet d'obtenir des fractions relativement serrées, mais qui présentent cependant encore une polydispersité non négligeable. La vue de ces courbes prouve d'une façon évidente la supériorité de la chromatographie sur gel, comme moyen efficace d'analyse des polycondensats phénoliques.

IV,2.4. Analyse de résols industriels et recherche d'une corrélation entre la composition des résols et la thermostabilité des résines

La stabilité thermique des résines phénoliques est, en général, différente selon le type de résol dont ces résines sont issues.

Les conditions de préparation du résol font intervenir trop de paramètres pour qu'il soit possible d'établir directement une corrélation entre les propriétés thermiques de la résine et les conditions de préparation du résol, prises dans leur ensemble.

Par contre, ces conditions de préparation conduisent à des types de résols dont les compositions peuvent être, comme on l'a vu, distinguées facilement les unes des autres par chromatographie sur gel.

On a donc cherché à savoir si une relation simple existait entre la composition d'un mélange formophénolique et sa stabilité thermique.

Les résols qui, au dire des fabricants, correspondent aux résines les plus thermostables, étaient plus particulièrement intéressants à étudier.

On a donc enregistré leurs chromatogrammes, comparé leurs compositions, et confronté les résultats à ceux obtenus par comparaison de leurs propriétés thermiques. Celles-ci sont évaluées par le pourcentage de perte en poids de la résine (réticulée dans les conditions normalisées précédemment décrites au chapitre III) en fonction de la température.

Ces pourcentages de perte en poids sont rassemblés dans le tableau IV,28 pour un certain nombre de résols du commerce et pour un résol ammoniacal préparé au laboratoire.

La comparaison des spectres des différents résols permet de les classer, assez aisément, en deux familles (fig. IV,29).

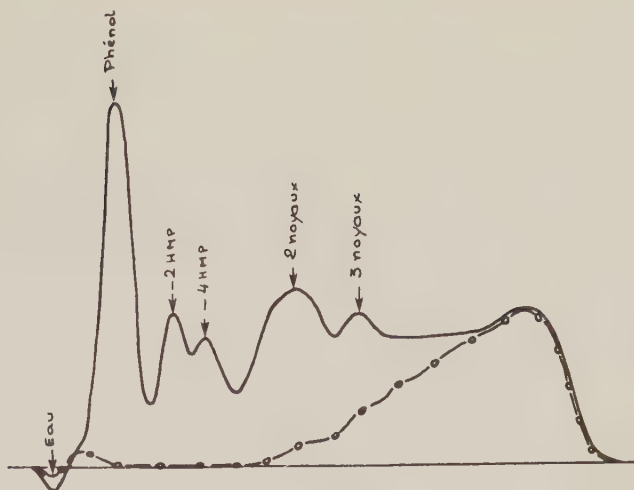


Figure IV,26 - Précipitation par l'eau oxalique d'une solution acétonique de résol ammoniacal
($n_D^{20} = 1,605$) Colonne III
D

— Résol initial —o—o— Après lavage

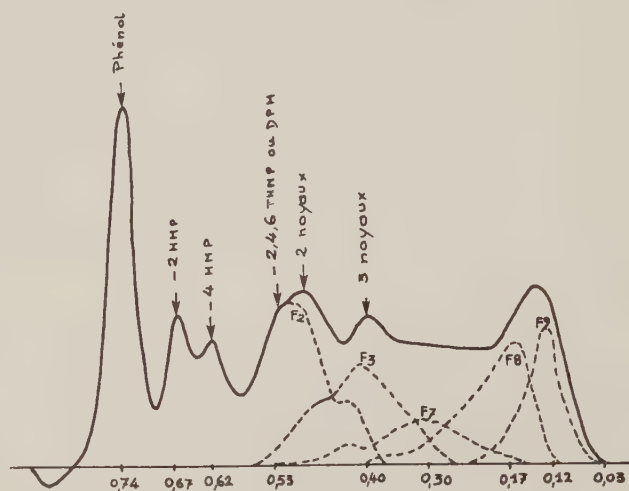


Figure IV,27 - Fractionnement d'un résol par chromatographie d'élution sur colonne avec gradient de solvant

— Résol initial
---- Fractions

Composé	Perte en % en poids											
	aux températures de :								dans l'intervalle de température de :			
	300° C	400° C	500° C	600° C	700° C	800° C	900° C	1000° C	300 à 400° C	400 à 500° C	500 à 600° C	600 à 900° C
SC 1008 (Monsanto)	1,5	6,5	17,5	32,5	39,5	42	45	48,5	5,0	11	15	13,5
DP 242 (Ironsides)	7,5	12,2	26,7	40	44,7	46,2	46,5	46,5	4,7	14,5	13,2	7,5
1111 (Ironsides)	4,7	9,5	20,7	32	36,1	37,5	37,5	37,7	4,7	11,2	11,3	5,5
Amm. F/P ₂ O ₅ (labo)	3,6	8	18,2	28,5	32,8	34	34,2	34,2	4,4	10,2	10,3	5,7
Phénora 1	1,6	3,7	16,7	32	38,2	39,8	40	40	2,1	13	15,3	8
Phénora 3	1,7	4	18,2	33	39	40,5	41	41,6	2,2	14,2	14,7	8
91LD (Ironsides)	9,2	25	38	42,2	45,7	49,2	52,5	55,7	15,7	13	4,2	6,7
DUREZ (22 323 S)	9,2	23,5	34,9	46,7	50,2	53,5	56,1	58,6	14,3	14,4	11,8	5,9

Tableau IV,28 - Analyse thermogravimétrique des résols industriels

1° - Résols du type « Phénora »

Les spectres de ces résols sont indiqués sur les figures IV,30 et IV,31. Ils sont caractérisés par une répartition assez régulière de composés à un et deux noyaux, d'une part, de composés intermédiaires et fortement condensés d'autre part, la proportion de ces deux types de composés variant d'un résol à l'autre.

Tous ces résols ont une bonne tenue à la dégradation thermique.

La perte en poids est inférieure à 20 %, à la température de 500°, sauf pour le résol DP 242. Le spectre infrarouge de la résine DP 242 (fig. IV,32) indique la présence de groupements C-O acide C-O-C éther, et C = O quinone [46], qui sont nettement plus intenses que dans le cas des autres résines et qui pourraient expliquer cette anomalie.

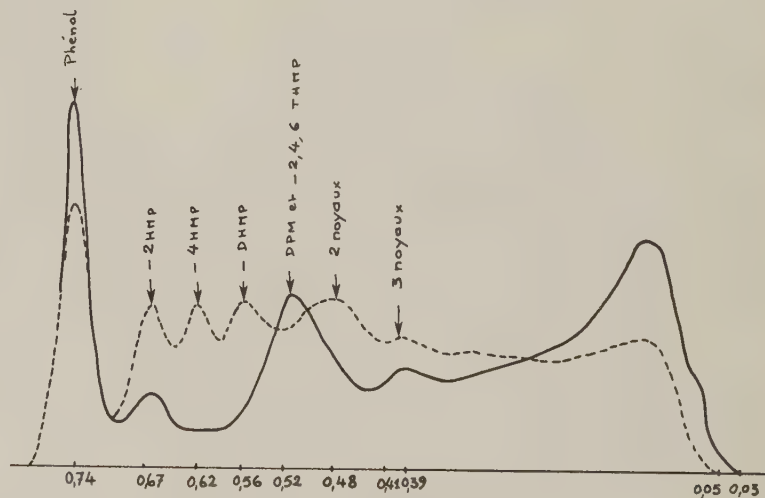


Figure IV,29 - Résols industriels types

— Durez
--- Phénora 1

Entre les températures 600°C et 900°C, la perte en poids est inférieure à 8 % sauf pour le SC 1008.

2° - Résols du type « Durez »

Les spectres de ces résols sont indiqués sur la figure IV,33. Ils sont caractérisés par une quantité relativement importante de phénol libre et de composés fortement condensés, et la présence d'une très faible quantité de phénols-alcools intermédiaires.

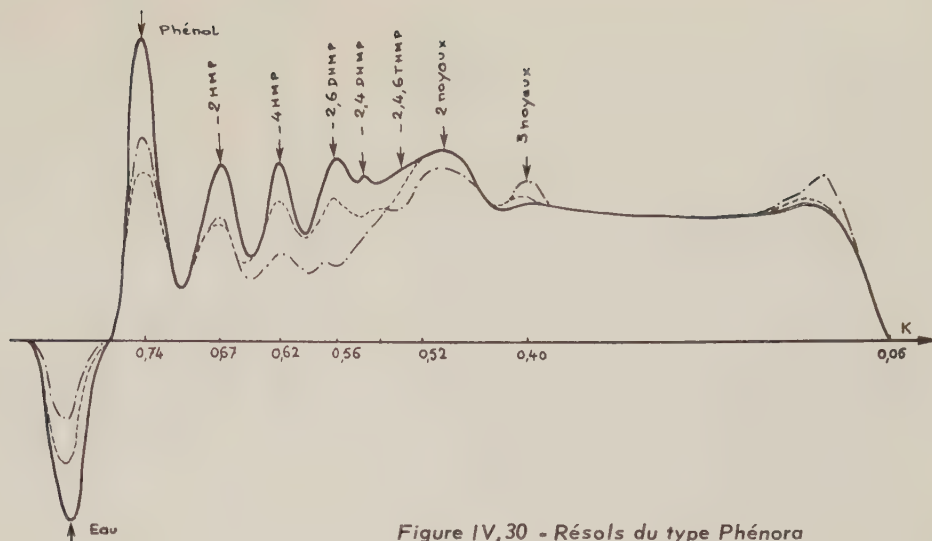


Figure IV,30 - Résols du type Phénora

— Phénora 1
 --- Phénora 3
 - - Résol ammoniacal
 F/P = 0,92
 (colonne V)

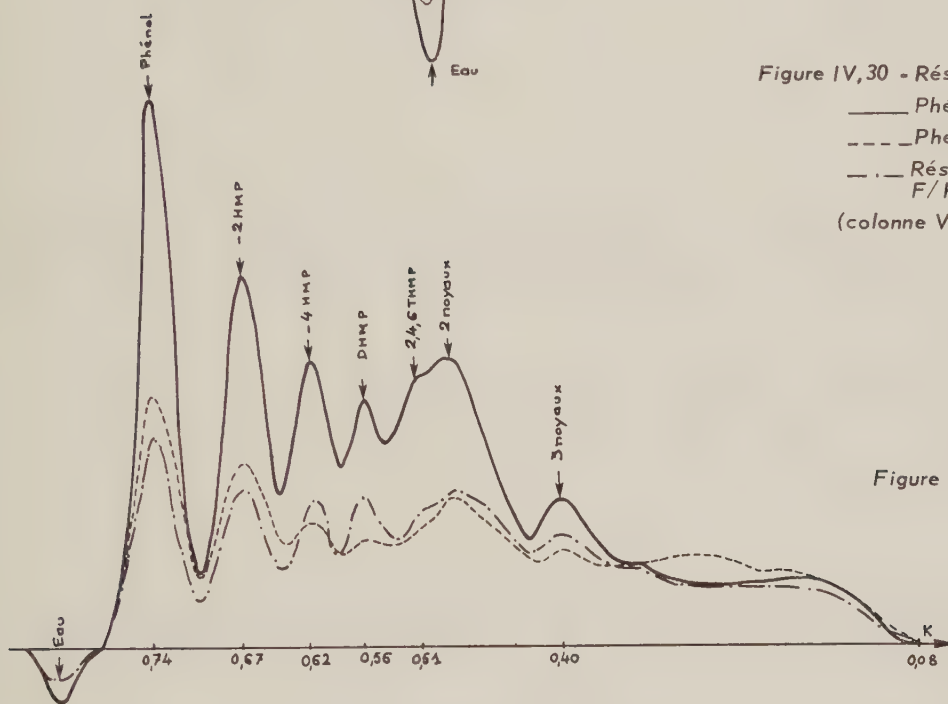


Figure IV,31 - Résols du type Phénora

— 1111
 --- SC 1008
 - - DP 24.2

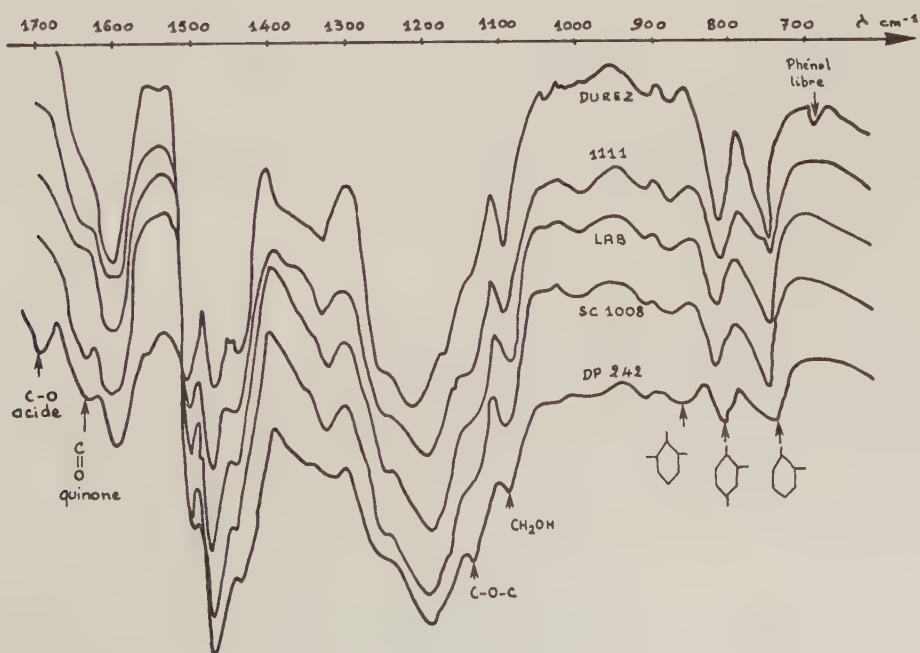


Figure IV,32 - Spectres infrarouge de résines industrielles

A $T = 500^{\circ}\text{C}$, la perte en poids est très importante (de l'ordre de 35 %) et relativement faible à $T = 600$ (environ 6 %).

Le spectre infrarouge de la résine Durez indique la présence, dans la résine réticulée, d'une petite quantité de phénol libre, qui n'aurait pu se combiner avec les composés plus condensés, plus réactifs donc les uns vis-à-vis des autres.

En résumé, Il semble donc que la présence de composés intermédiaires dans le résol, répartis régulièrement, soit un facteur important de stabilité ultérieure du réseau réticulé, aux basses températures de dégradation, et jusqu'à une température de l'ordre de 500°C .

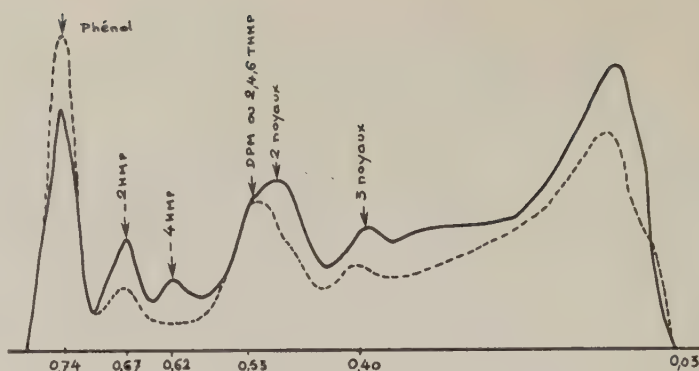


Figure IV,33 - Résols du type Durez

— 91 LD (colonne V)
--- Durez

IV,3. Applications à l'étude de la réaction de condensation

Pour étudier de façon rigoureuse une polycondensation, l'idéal serait de pouvoir suivre de façon cinétique l'évolution de tous les composés du mélange, c'est-à-dire leur apparition et leur disparition en fonction du temps. Mais pour cela, il faudrait pouvoir les séparer et les doser tous, ce qui semble peu possible. Les seuls composés, dont on soit sûr qu'ils n'interviennent que dans des réactions de disparition, sont les produits de départ, le phénol et le formol.

Une première manière donc d'aborder le problème, consiste à suivre de façon cinétique la disparition d'un monomère et pour cela rechercher un ordre global de la réaction par rapport à ce monomère.

IV,3.1. Détermination d'un ordre global de réaction

IV,3.1.1. Introduction

La détermination, par de nombreux auteurs, d'un tel ordre a donné lieu à des résultats très divergents, surtout dans le cas des résols sodiques et cela sans raison bien définie. C'est pourquoi nous nous sommes proposés, tout d'abord d'essayer d'approfondir ce domaine en ce qui concerne nos propres préparations en milieu alcalin.

Le dispositif expérimental décrit au chapitre III,1 est complété comme suit : température du mélange maintenue constante à l'aide d'une circulation d'eau à l'intérieur d'un tube plongeant dans le mélange réactionnel et contrôlée à $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$, par enregistrement des variations de force électromotrice d'un thermocouple Pt-Pt rhodié. La petite quantité de catalyseur nécessaire n'est introduite que lorsque le mélange phénol + formol atteint la température d'équilibre, afin d'éviter les réactions secondaires.

Le dosage du catalyseur basique dans chaque prélèvement, nous a permis de vérifier que la concentration du catalyseur reste constante, ce qui permet d'affirmer que dans les conditions expérimentales choisies, la réaction de Cannizzaro entre le formol et la soude peut être considérée comme négligeable.

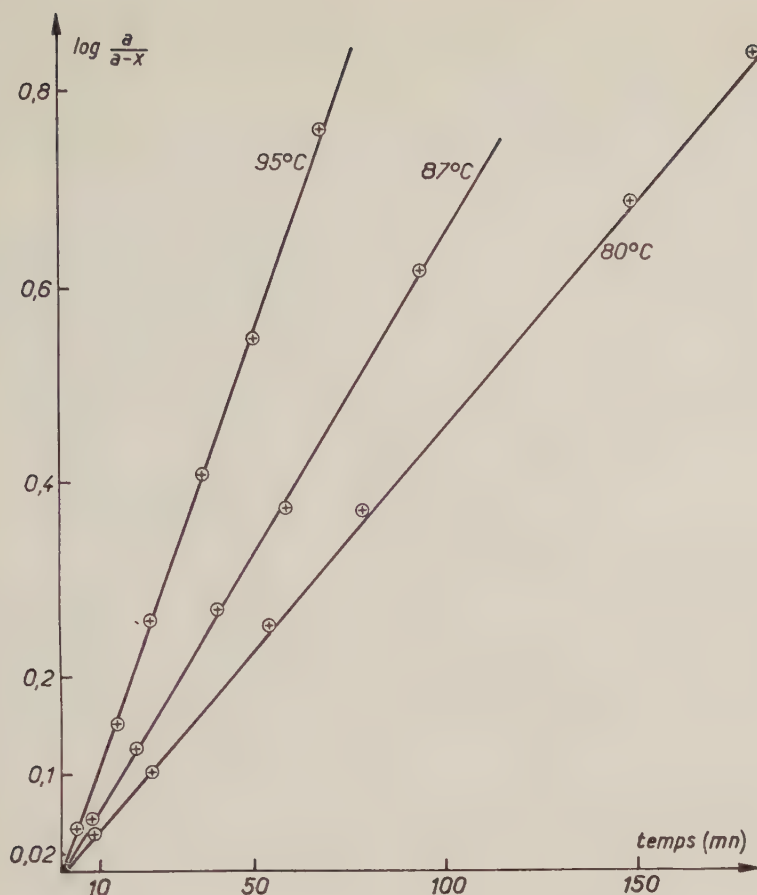
IV,3.1.2. Résols ammoniacaux

Le mélange réactionnel suivant : phénol 4,85 M - formol 4,45 M (d'une solution à 27 % préalablement dosée) - ammoniacque Merck 0,3 M (les concentrations sont données en moles par kg de mélange) a été étudié aux températures de 80, 87 et 95°C , par dosage du formol libre en fonction du temps.

La figure IV,34 montre la conformité de la réaction phénol-formol catalysée par l'ammoniacque, avec une réaction du 1er ordre. Ceci est en accord avec les résultats de Norlander [70], Yanagita [71] et Debing [72].

A partir de ces données, on obtient les valeurs des constantes de vitesse du 1er ordre en fonction de la température, en $\text{sec}^{-1} \times 10^5$

t	80	87	95
K	0,745	1,120	1,87



◀ Figure IV,34 - Cinétique de disparition du Formol pour un résol ammoniacal :
Phénol (4,85 M)
Formol (4,45 M)
Ammoniaque (0,30 M)

L'énergie d'activation correspondante est calculée par l'équation :

$$\log k = - \frac{E}{2,303 R} \times \frac{1}{T}$$

à partir de la droite d'Arrhénius (fig. IV,35),

On trouve que E est égal à 16 000 cal/mole. Données précédentes :
15 400 [72] et 17 000 [71].

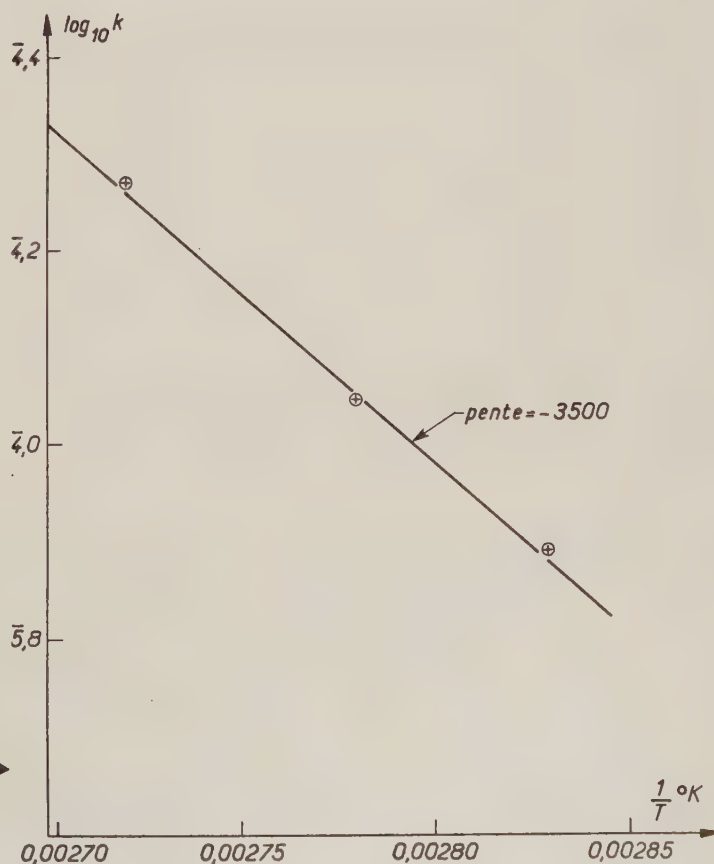


Figure IV,35 - Calcul de l'énergie d'activation ▶
(résol ammoniacal)

IV,3.1.3. Résols sodiques

Ayant ainsi vérifié que la technique de mesure est au point, nous nous sommes tournés vers l'étude, controversée, des résols sodiques.

Des conditions souvent très différentes ont été employées. Le tableau IV,36 résume les principaux résultats obtenus :

Ordre de la réaction	Conditions de préparation				Références
	[F]	[P]	[Soude]	T° C	
2	0,2	0,2	0,006	80	MOHAN [73]
1 début	5	5	pH 8,5	40	JONES [74]
2	5	5	id	40	GOLDBLUM [75]
1 début	0,01	0,1	0,006	80	YEDDANAPALI [10]
2	3	1	1	30	FREEMAN [17]
2 modifié	5	5	0,1	80	DEBING [72]
2	P/F > 10				DEJONG et [76] DEJONGE PEER [77]
2 modifié	0,139	0,139	0,014	70	AMOUROUX [78]

Tableau IV,36 -

Nous avons, pour notre part, employé les conditions de préparation suivantes :

P	F	S	T° C
4,32 M	4,30 M	0,02 M	93
4,85	4,45	0,02	87
4,32	4,30	0,02	83

Les concentrations en formol et phénol ont été mesurées en fonction du temps et introduites dans les équations cinétiques générales du premier et second ordre.

On constate que la réaction n'est ni du premier, ni du second ordre, que ce soit par rapport au formol ou au phénol.

Debing et Coll [72] l'avaient déjà observé dans le cas du formol, et avaient fait remarquer que chaque mole de phénol pouvant réagir avec une, deux ou trois moles de formol, il fallait considérer les concentrations en positions réactives de monomères et non les concentrations en monomères elles-mêmes. Pour ces auteurs, la réaction est du second ordre, à condition de transformer l'équation cinétique générale de la façon suivante :

$$(1) \quad kt = \frac{2,303}{b-a} \log \frac{a(b-2x)}{b(a-2x)}$$

dans laquelle b et a sont les concentrations initiales en phénol et formol, exprimées en positions réactives (3 par mole de phénol, 2 par mole de formol) et x la concentration en formol au temps t, en admettant que l'addition d'une mole de formol sur le phénol correspond, du point de vue cinétique, à la disparition de 2 positions réactives du phénol.

Nos propres données relatives à la disparition du formol ne vérifiant pas l'équation (1), comme le montre la figure IV,37, nous avons cherché une forme plus satisfaisante pour l'équation.

L'attribution de deux positions réactives au formol est en contradiction avec les travaux de **Freeman, Dejong et Dejonge** et **Amouroux**.

Cela conduit à considérer l'équation :

$$kt = \frac{2,303}{b-a} \log \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$$

où b et a sont les concentrations initiales en positions réactives du phénol (3 par mole) et du formol (1 par mole) et x la concentration au temps t en formol.

D'autre part, l'utilisation de cette équation générale revient à considérer la réaction phénol + formol comme un phénomène apparemment bimoléculaire. Donc $b-x$ représente ce qui a été consommé en phénol. Nous l'avons calculé de façon indépendante et appelée $b-y$; y est mesuré par dosage du phénol libre.

L'équation :

$$kt = \frac{2,303}{b-a} \log \frac{a(b-y)}{b(a-x)}$$

ainsi définie conduit à des droites (voir fig. IV,38), dont on déduit les constantes de vitesse du second ordre suivantes :

T	83	87	93
k 10 ⁶	6,65	9,02	11,95

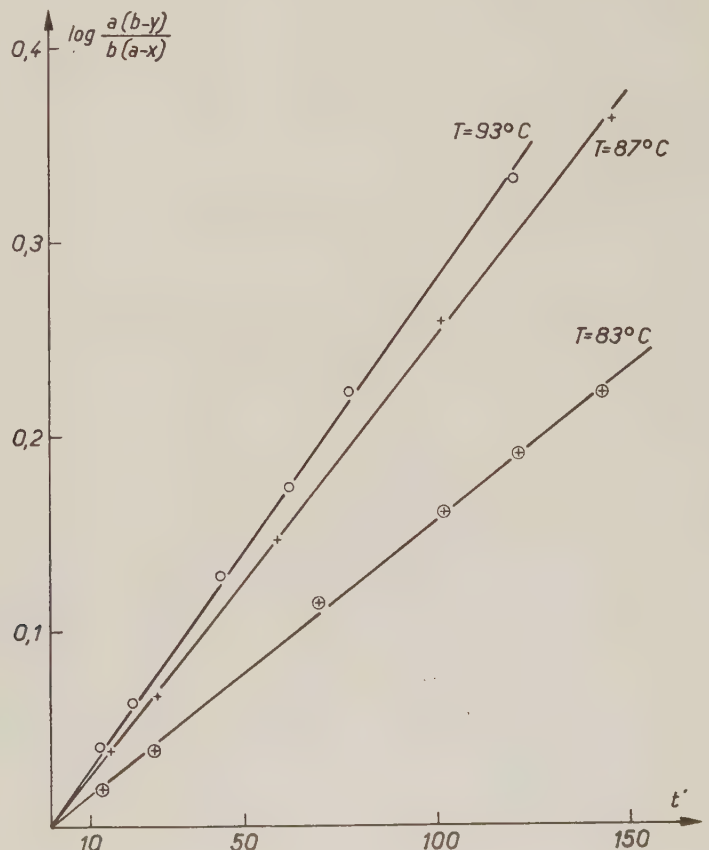


Figure IV,38 - Résol sodique. Conformité à une réaction du second ordre après modification de l'équation générale.

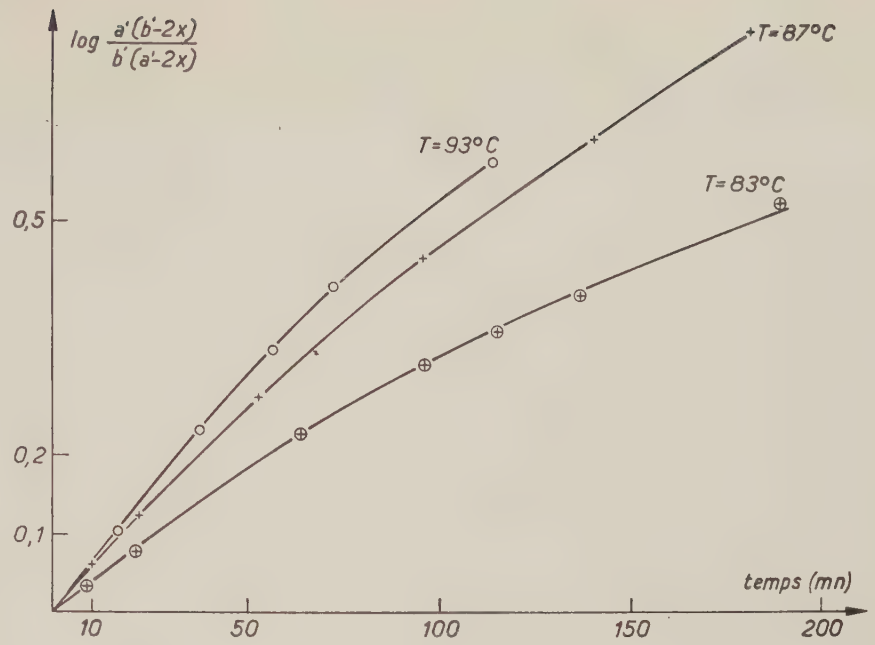


Figure IV,37 - Résol sodique. Non conformité à une réaction du second ordre, avec les hypothèses de DEBING.

La pente de $\log k$, en fonction de $1/T$ fournit une valeur de l'énergie d'activation égale à 17 300 cal/mole, (fig. IV,39).
Données précédentes :

18 300 [78]
20 800 [72].

IV,3.1.4. En conclusion, les hypothèses de calcul de **Debing** appliquées à nos propres données concernant la cinétique de disparition du formol pour un résol sodique, ne permettraient pas de retrouver le second ordre pour la réaction.

Pour obtenir la conformation d'une équation du second ordre, il nous a été nécessaire d'introduire d'autres hypothèses de calcul, en l'occurrence attribuer une seule position réactive au formol, et faire intervenir la concentration instantanée en phénol. L'énergie d'activation correspondante est, dans ces conditions, légèrement plus faible que celles précédemment observées.

Cette manière globale d'aborder le problème de la polycondensation conduit donc à des résultats qui ne sont pas univoques, du fait des hypothèses qu'il est indispensable d'introduire.

Cela nous a conduit à considérer un autre aspect de l'étude cinétique de la réaction de polycondensation, qui consiste à rechercher les réactivités des différents composés individuels au cours de la réaction.

Des études précises ont été effectuées dans ce sens, concernant les réactivités des phénols-alcools élémentaires dans les toutes premières étapes de la réaction, tant que des composés à deux noyaux ne font pas leur apparition [10], [17], [18]. Mais, au cours d'une condensation dans les conditions normales de préparation d'un résol, des composés à deux noyaux au moins, sont formés très rapidement, dont la présence peut influencer fortement sur l'importance de ces réactions initiales et dont il serait important de suivre l'évolution.

La méthode de chromatographie sur gel, précédemment mise au point, se révèle alors efficace puisque les spectres étant superposables, on peut espérer suivre l'apparition et la disparition, non seulement des phénols-alcools élémentaires, mais aussi de ces composés plus condensés au cours d'une réaction de polycondensation, en fonction du temps.

IV,3.2. Evolution d'une polycondensation, en fonction du temps

1 - On a procédé à la synthèse d'un résol à l'ammoniaque, à 97°C, et à celle de résols à la soude, à 80°C, 89°C et 97°C, dans les conditions initiales de préparation précisées dans le tableau IV,3.

Au cours de ces synthèses, des échantillons ont été prélevés au fur et à mesure de l'avancement de chaque réaction, refroidis brutalement pour bloquer l'évolution ultérieure, analysés par chromatographie sur gel.

Les spectres de ces échantillons, obtenus pour chaque synthèse dans les mêmes conditions, sont superposables et ont été rassemblés dans une même figure. Les figures IV,40, IV,41, IV,42 et IV,43 représentent donc la superposition des spectres des échantillons, pris au cours du temps, dans la synthèse du résol à l'ammoniaque à 97°C et des résols à la soude à 80, 89 et 97°C.

Dans une même figure, on peut donc suivre l'évolution des hauteurs des pics des composés apparaissant ou disparaissant au cours du temps, après les avoir identifiés.

De façon encore plus précise, on peut, sur un même spectre, mesurer le rapport des hauteurs de deux pics et comparer ce rapport à ceux obtenus de la même façon sur les autres spectres d'une même figure. On a ainsi l'évolution relative précise de deux composés du mélange.

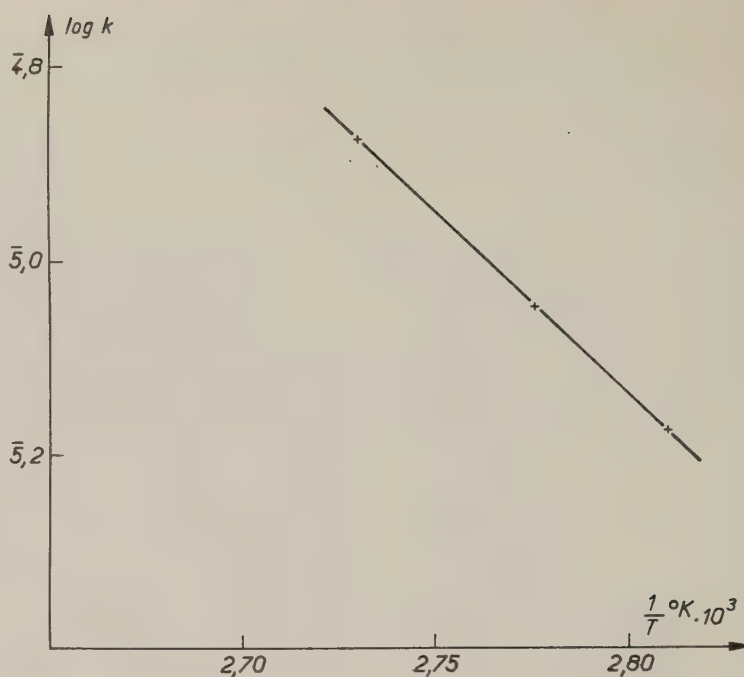


Figure IV,39 - Calcul de l'énergie d'activation (Résol sodique)

La figure IV,40 représente l'évolution de la réaction de polycondensation d'un résol catalysé par l'ammoniaque. On constate la formation initiale exclusive de parahydroxyméthylphénol (4-HMP), sur le spectre 1, dont la quantité dans le mélange croît jusqu'à une valeur maximale et décroît en fin de réaction. Avant que ne se forme la saligénine (2-HMP), des composés de condensation font déjà leur apparition. Cela pourrait signifier que le 4-HMP est plus réactif que 2-HMP vis-à-vis de l'addition de formol et que, d'autre part, la condensation du 4-HMP avec le phénol (qui donne les composés à $K = 0,52$: DPM, et $0,47$: HM 2,4' DPM) serait également rapide.

Ce dernier résultat serait confirmé par l'évolution du rapport 2-HMP/4-HMP, à partir du moment où le 2-HMP fait son apparition. En effet, ce rapport est toujours décroissant en fonction du temps, ce qui se traduirait par une réactivité plus grande du groupement $-CH_2OH$ en para. Or, on a vu, en effet, que le 4-HMP réagissait avec le phénol avant que ne se forme le 2-HMP.

Il semble donc qu'en milieu ammoniacal, le groupement méthylol en para sur le phénol se forme plus rapidement et qu'il soit lui-même plus réactif que celui en ortho vis-à-vis des réactions ultérieures.

Par la suite, les autres composés plus condensés apparaissent de façon régulière, sans qu'il soit possible de dire avec certitude si ils se forment directement ou par l'intermédiaire des composés à deux noyaux.

La figure IV,41 représente l'évolution de la réaction de polycondensation d'un résol catalysé par la soude, au cours de la synthèse effectuée à $97^\circ C$. On constate, et la chromatographie sur papier (tableau IV,44) le confirme, que les dialcools et les monoalcools apparaissent très rapidement (spectre 1). Ensuite, l'évolution des rapports 4-HMP/2-HMP et 2-HMP/Phénol est plus complexe que dans le cas des résols ammoniacaux : globalement, le 4-HMP continue à se former, tandis que les quantités de 2-HMP et de dialcools diminuent (spectres 1 et 2). Puis les quantités relatives de phénol, de 2-HMP et 4-HMP décroissent de façon uniforme, au profit des composés à deux et trois noyaux seulement, et non des composés plus condensés, comme dans le cas des résols ammoniacaux.

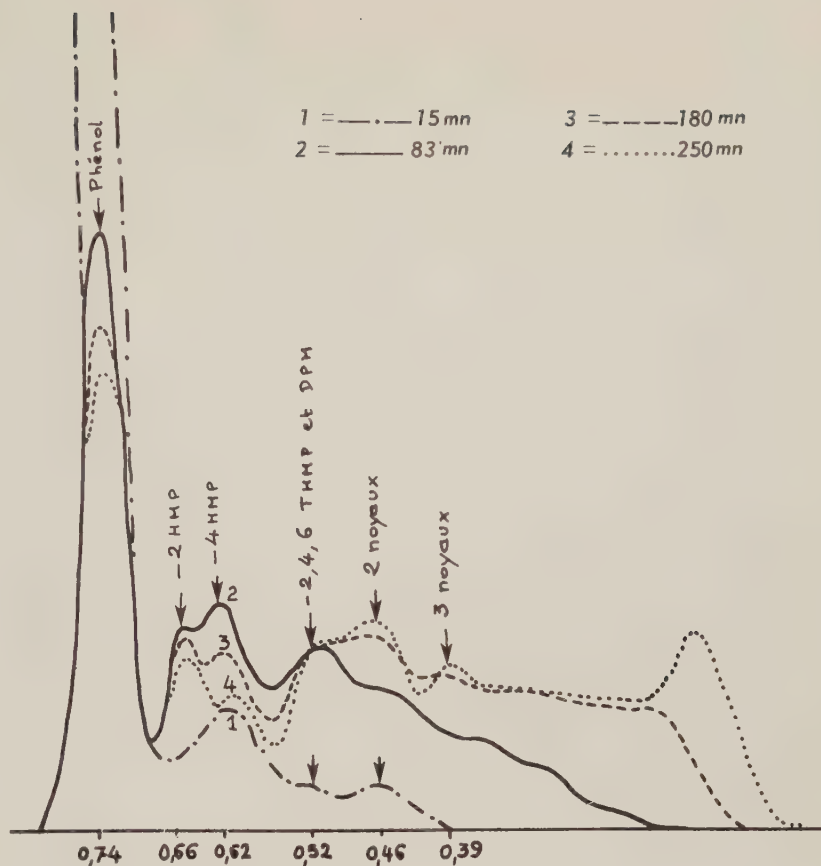


Figure IV,40 - Synthèse d'un résol ammoniacal $97^\circ C$ suivie par CPG (Colonnes IV)

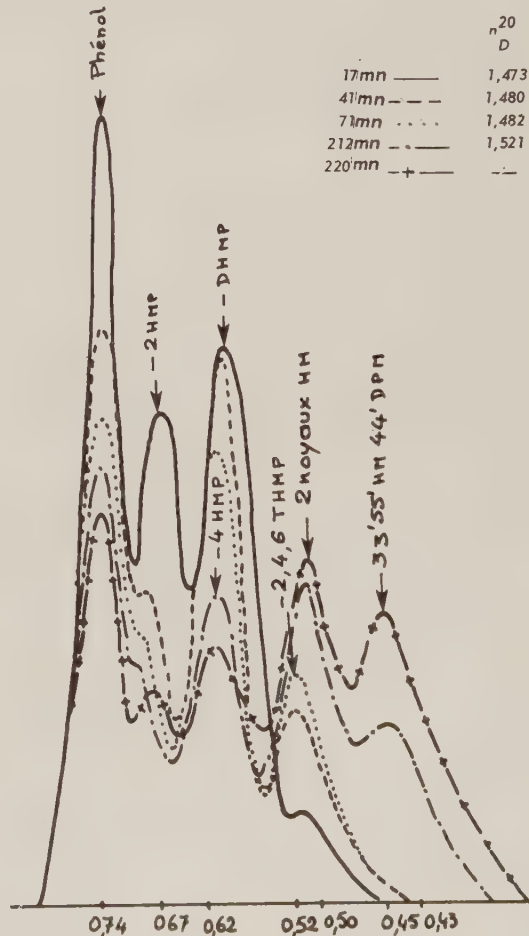


Figure IV,41 - Synthèse d'un résol à la soude à $97^\circ C$ suivie par CPG

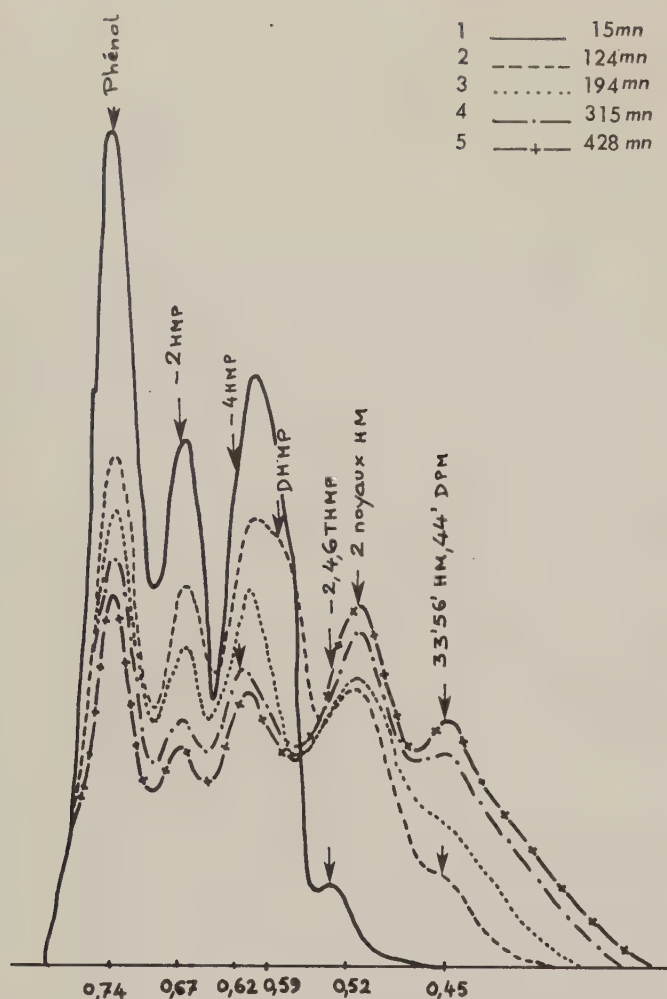


Figure IV,42 - Synthèse d'un résol sodique à 89°C suivie par CPG

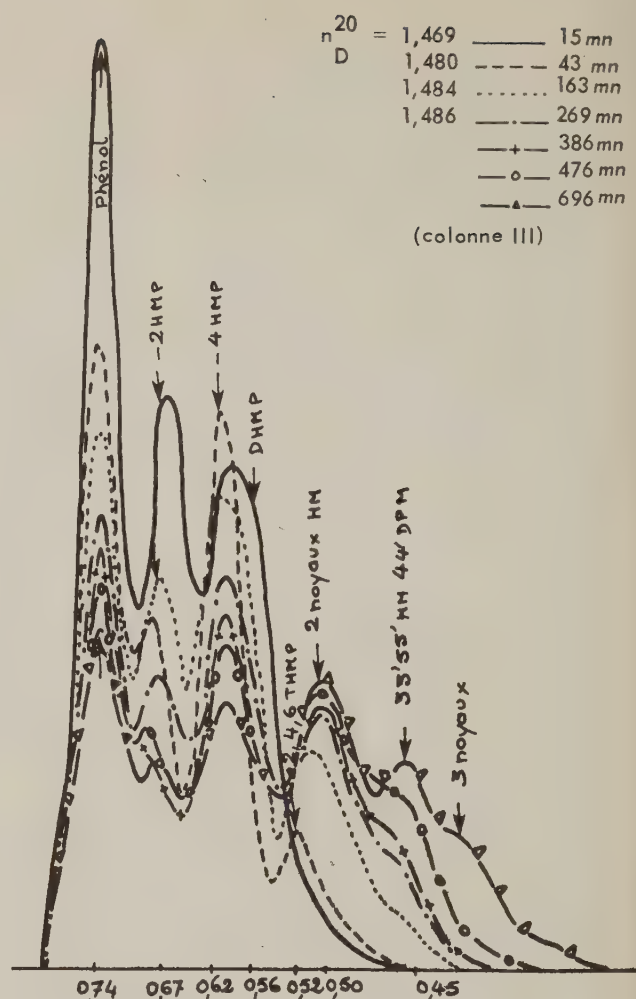


Figure IV,43 - Synthèse d'un résol sodique à 80°C suivie par CPG (Colonne III)

2 - La comparaison des figures IV,41, IV,42 et IV,43 indique que la température, dans le cas de la synthèse des résols sodiques, influe plus sur la vitesse avec laquelle les composés sont formés, que sur leur nature même et leur composition finale. Néanmoins, un accroissement de température se traduit par une quantité relative de composés à deux et trois noyaux plus grande par rapport aux phénols-alcools à un seul noyau.

3 - Il est plus difficile de distinguer les réactivités relatives individuelles, dans le cas des résols sodiques, que dans celui des résols ammoniacaux, comme on l'a vu. Cela est dû à l'apparition plus rapide de tous les composés du mélange et est confirmé par le fait qu'un résol sodique dans son ensemble est plus réactif. En effet, son point de gel est beaucoup plus bas, comme le montre le tableau IV,18.

Une façon de voir quelle espèce est plus réactive vis-à-vis du formol, est de rajouter une quantité supplémentaire de formol, à un résol déjà formé, et de suivre les évolutions relatives des composés du mélange.

Composé	Résol sodique F/P = 4,32 T = 97°C					
	Temps		17mn	41mn	71mn	212mn
	Valeurs de Rt Eau/Butanol	Valeurs de K				
- 2 HMP	0,72 / 0,73	0,67	F	F	F	F
- 4 HMP	0,72 / 0,65	0,62	F	F	F	F
- 2,4 DHMP	0,72 / 0,43	0,54	F	F	F	M
- 2,6 DHMP	0,72 / 0,47	0,57	F	F	T	T
- 2,4,6 THMP	0,72 / 0,23	0,525	F	F	M	M
2 noyaux 1 alcool	0,59 / 0,78			T	T	T
2 noyaux 2 alcools	0,60 / 0,60			M	M	M
2 noyaux 3 alcools	0,60 / 0,41			M	M	M
2 noyaux 4 alcools	0,61 / 0,26	0,435		M	M	M
plus de 3 noyaux	—					

Tableau IV,44 - Chromatogrammes sur papier en fonction du temps.

Intensité des taches: F = fort, M = moyen, T = traces

On a donc ajouté 12 % de formol au résol dont la synthèse avait été effectuée à 80°C et on a chauffé à 80°C pendant 140 minutes. Les spectres initial et final sont superposés sur la figure IV,45.

L'addition de formol se traduit par une augmentation du rapport des hauteurs de pics des composés 4-HMP et 2-HMP, une augmentation de la quantité de dialcools, et une diminution des quantités de composés à deux et trois noyaux peu substitués, au profit des composés plus substitués et plus condensés.

Cela signifie que le formol s'additionne plus rapidement sur le 2-HMP que sur le 4-HMP, puisque la condensation qui pourrait avoir lieu pendant les 140 minutes à 80°C jouerait plutôt dans l'autre sens, comme on le verra plus loin. Le groupement alcool en ortho favorise donc la réactivité des positions restées libres sur le noyau, ce qui est en accord avec les résultats de **Zavitsas** [18], et infirme ceux de **Yeddanapali** [10] et **Freeman** [17].

D'autre part, l'examen de la figure IV,45 indique que l'addition de formol a lieu, par ordre croissant de vitesse, sur les composés à deux et trois noyaux, le 4-HMP, le phénol et le 2-HMP, si l'on compare les diminutions relatives des hauteurs de chaque pic, de l'état initial à l'état final.

Cela signifie que l'addition de formol est plus rapide sur les composés à deux noyaux, du type dihydroxydiphénylméthane (DPM), que sur les phénols-alcools. Cette constatation est en accord avec les observations sur ce sujet de **Finn et James** [7], mais en désaccord avec celles de **Yeddanapali** [12]. Ce dernier trouve, en effet, pour des concentrations en alcali comparables, que la vitesse d'addition du formol sur les DPM est du même ordre que celle de l'autocondensation des phénols-alcools, elle-même supérieure à celle de l'addition du formol sur ces mêmes phénols-alcools [10], [11].

- 4 - Un autre aspect du problème de la polycondensation est celui du vieillissement du résol. En effet, un résol déjà formé ne contient plus que des traces de formol. Par conséquent, l'évolution ultérieure -ou vieillissement- fera intervenir plutôt des réactions de condensation des différentes espèces entre elles, que leur réaction d'addition sur le formol. Suivre le vieillissement d'un résol est donc un moyen de comparer les réactivités des différentes espèces réactives vis-à-vis des réactions de condensation proprement dites.

On a donc laissé vieillir un résol déjà formé, dont la synthèse avait été effectuée à 80°C, pendant trois mois à température ordinaire. Le spectre obtenu est comparé au spectre du résol de départ, sur la figure IV,46.

On constate que la disparition des composés, par ordre de vitesse croissante, a lieu pour les composés suivants : 2 noyaux peu substitués, phénol, 2-HMP, dialcool, 4-HMP.

Par contre, la quantité des composés de plus forte masse moléculaire augmenterait plus vite que celle des composés de moins forte masse, comme par exemple, les composés à trois noyaux.

Le 2-HMP se condense donc moins facilement que le 4-HMP. D'autre part, cette condensation doit faire intervenir le groupement méthylol plutôt qu'un hydrogène actif du noyau puisqu'alors le 4-HMP se condenserait plus facilement que le 2-HMP, comme on l'a vu pour l'addition du formol. Donc, le groupement méthylol en para serait plus réactif que le groupement en ortho.

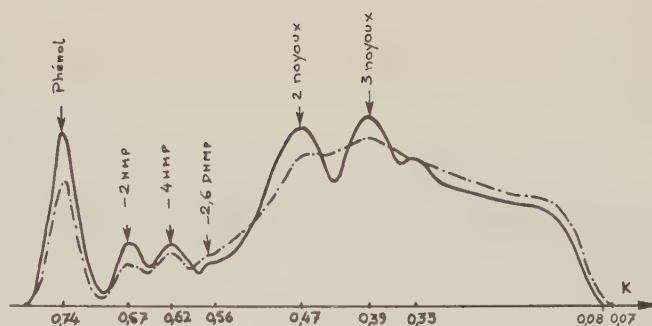


Figure IV,45 - Addition de Formol sur résol sodique à 80°C (Colonne VI)

— Résol initial
- - - - - Après 140 mn

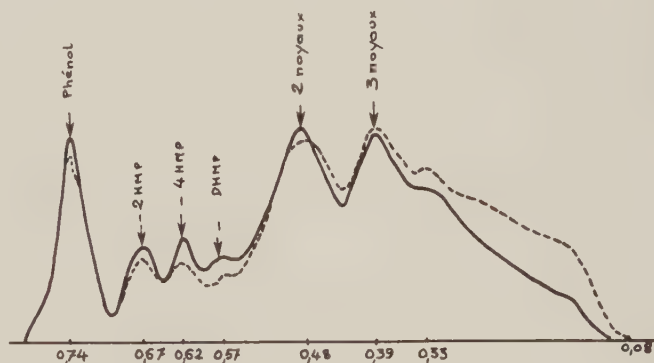


Figure IV,46 - Vieillissement d'un résol sodique (Colonne VI)

— Résol initial
- - - - - 3 mois à température ordinaire

CONCLUSION

Cette étude se divise en deux parties distinctes. Une première partie vise à la recherche d'une meilleure définition de la polydispersité de structure et de dimensions moléculaires des polycondensats formophénoliques, essentiellement à l'aide de la chromatographie sur gel. La deuxième partie comporte l'exploitation de cette méthode pour suivre une polycondensation et le vieillissement d'un polycondensat, ou pour caractériser la composition d'un mélange en fonction des paramètres de la réaction de préparation.

Les méthodes de séparation par précipitation fractionnée ne donnant pas de résultats satisfaisants, la chromatographie par gradient d'élution a été essayée avec divers systèmes de solvant et précipitant. Si elle s'est révélée plus efficace, son application est limitée, car, tout en fournissant des fractions dont la polydispersité reste encore non négligeable, sa mise en œuvre est longue et fastidieuse.

La chromatographie sur gel, au contraire, aboutit à l'enregistrement direct de spectres de résols, caractérisant leur polydispersité avec une bien meilleure résolution, permettant même la séparation de composés définis, au moins dans le domaine des faibles masses moléculaires. L'identification des différents pics a pu être obtenue grâce à la synthèse de corps modèles. Dans la même intention, il a été tenté d'établir une relation générale entre les volumes d'élution d'une série assez importante de petites molécules et la taille des molécules. Cette partie de l'étude semble se prêter, d'une façon plus générale, à la détermination des dimensions et de la conformation des molécules en solution, par leur comportement chromatographique.

La chromatographie sur gel a pu être rendue quantitative dans le cas de l'eau et du phénol qui donnent sur les chromatogrammes des pics bien séparés. Les résultats qui, dans le cas des autres constituants, ne sont que comparatifs, sont cependant aptes à caractériser les résols les uns par rapport aux autres.

Les possibilités qu'offre cette méthode ont été exploitées ensuite pour comparer de façon semi-quantitative des polycondensats différents, ou des états différents d'un même polycondensat. C'est ainsi que les chromatogrammes laissent apparaître des différences nettes dans la composition d'un résol, selon les paramètres de la préparation, notamment la nature du catalyseur, le rapport initial en matière premières et les différents traitements subis par le résol. La méthode conduit, même dans le cas de résines du commerce, à l'obtention, avec une bonne probabilité, de renseignements sur leur nature, leur mode de préparation, leur état de polycondensation. Une tentative d'établissement de corrélations a été faite entre la composition d'un résol et la thermostabilité de la résine qui en dérive. D'une façon plus générale, la méthode devrait permettre d'élucider l'influence des différents constituants du résol sur les performances des résines après durcissement. Elle a permis, enfin, de suivre aux dépens de quels composés s'effectue l'avancement de la réaction de polycondensation ou de vieillissement d'un résol. On peut ainsi aborder de façon plus précise que par les études cinétiques globales, le problème du mécanisme de la polycondensation, notamment en ce qui concerne la réactivité des différents groupements et positions libres sur le noyau, ainsi que le rôle joué par les divers constituants dans la réactivité globale du résol. C'est ainsi, par exemple, qu'en milieu sodique, un groupement $-CH_2OH$ en position para est plus réactif qu'en ortho. Par contre, un groupement $-CH_2OH$ en ortho renforce, plus qu'en para, la réactivité des positions restées libres sur le noyau. Enfin, la position para du phénol est plus réactive que la position ortho.

En ce qui concerne des applications plus pratiques, cette méthode permettra de résoudre un problème aussi difficile que la caractérisation d'une résine provenant d'un matériau préimprégné ou son état de polycondensation.

En résumé, la chromatographie sur gel, appliquée à l'étude des résines formophénoliques, a conduit à une meilleure caractérisation des résols et novolaques, de leur synthèse et de leur évolution. Un certain nombre d'applications doit en découler ; au point de vue fondamental, une meilleure connaissance du mécanisme de la polycondensation ; au point de vue pratique, la possibilité d'un meilleur contrôle des conditions de synthèse en vue de l'amélioration des propriétés. La méthode est encore perfectible et elle est susceptible d'être appliquée à l'analyse des systèmes de polycondensation autres que les résols phénoliques.

Annexe I

TABLE DES LONGUEURS, ANGLES ET RAYONS MOLÉCULAIRES [87]

	<u>Longueurs</u>	<u>angles</u>
$\text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}$ paraffinique	1,54 Å	109°,5
$\text{C} \equiv \text{C}$ aromatique	1,38 ,	
$\text{C} - \text{C}$ sur cycle	1,52 ,	
$\text{C} - \text{H}$ paraffinique	1,09 ,	
aromatique	1,08 .	
$\text{C} - \text{O} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{(H)} \\ \text{(C)} \end{array}$ paraffinique	1,43 .	109° 110°
$\text{C} - \text{O}$ sur cycle	1,35 .	
$\text{C} = \text{O}$ carbonyle	1,21 ,	
$\text{C} - \text{N}$ paraffinique	1,48 .	
$\text{C} - \text{N}$ sur cycle	1,43 .	
$\text{C} - \text{N}$ aromatique	1,35 .	
$\text{O} - \text{H}$ alcool	0,96 .	
$\text{C} - \text{Cl}$	1,70 ,	
$\text{C} - \text{Br}$	1,86 .	
$\text{O} - \text{H} \dots \text{O}$	2,75 ,	

<u>Rayons de Van der Waals</u>	H : 1 Å°
	Cl : 1,8 Å°
	Br : 1,95 Å°
	O : 1,66 Å°

Annexe II

SYNTHÈSES DES PHÉNOLS-ALCOOLS DE RÉFÉRENCE

Ces synthèses sont bien décrites dans la littérature, et tous les auteurs insistent sur la difficulté d'obtenir des composés cristallisés, probablement en raison de la présence de faibles quantités d'isomères ou d'impuretés. Aussi, toutes les préparations que nous avons entreprises ont été effectuées sous courant de gaz inerte, avec des produits de départ préalablement purifiés par distillation.

La pureté des composés obtenus a été contrôlée par chromatographie sur gel (CPG) et chromatographie en phase gazeuse (CGL) quand cela est possible. Cette dernière méthode a été mise au point dans ce laboratoire à partir des données de **Higginbottom** [34]. Elle consiste à séparer et identifier les dérivés acétylés des phénols-alcools à un seul noyau. Les essais sont effectués à 165-170° sous 20 cc/mn de débit d'Argon vecteur dans une colonne semi-capillaire en cuivre de 8 mètres de longueur, 1/8 de pouce de diamètre, et remplie de SE 30. Le débit d'hydrogène dans le détecteur à ionisation de flamme est de 22 cc/mn.

L'examen des spectres infrarouge dans la région des substitutions sur le noyau phénolique (600-1100 cm^{-1}), par référence aux données de **Bender** [79], **Burke** [80], **Richards** et **Thompson** [62], nous a permis, en outre, d'identifier les composés et constater l'absence d'impuretés. L'identification a été complétée par la comparaison des points de fusion et des R_F des chromatogrammes sur papier, avec ceux fournis par les auteurs.

II,1. Parahydroxyméthyl Phénol (4-HMP)

Nous avons effectué une première préparation selon la méthode de **Biedermann** [81], avec l'amalgame de sodium. Mais les cristaux obtenus n'ont pas un point de fusion net, et le spectre CPG indique une condensation de l'alcool.

Nous avons alors suivi la méthode de **Dumesnil** [82], d'hydrogénation catalytique avec le nickel de **Raney**, du -4 hydroxybenzaldéhyde. Après 6 heures sous 1 atm, on a obtenu des cristaux incolores : $F^\circ = 120^\circ\text{C}$; $K = 0,62$; pic CGL bien net ; $R_F = 0,72/0,65$ (eau/ammoniaque) ; bande IR à 820 cm^{-1} . Toutes ces données coïncident avec celles trouvées dans la littérature.

II,2. Dihydroxy Ethyl 2,4 Phénol (2,4-DHMP)

Les méthodes de **Martin** [33], **Freeman** [83] sont longues et ne semblent pas fournir, de l'avis même des auteurs, de produits parfaitement purs. C'est pourquoi nous avons choisi la méthode de **Kämmerer** et **Grossman** [84] à partir du chloro 2,4 DHMP. Ce produit est obtenu par la méthode de **Hanus** [85].

1 mole du sel de sodium de l'orthochlorophénol + 4,1 moles de formol aqueux sont mis à réagir à 40° pendant 24 heures. Le produit est obtenu par acidification du mélange à l'acide sulfurique dilué et extrait à l'éther. On évapore et recristallise dans un mélange méthanol-benzène (rendement 40 %). On obtient de très beaux cristaux ($F = 124^\circ$) dont la pureté est contrôlée par chromatographie sur gel.

0,053 mole de (I) sont dissous dans 120 g de méthanol. On ajoute 7 g de Ni Raney et applique une pression d'hydrogène de 3 atm pendant 1 heure. La solution est concentrée, versée dans un mélange chloroforme-acétate d'éthyle (2 = 1). Le précipité blanc a un point de fusion : $F = 101^\circ\text{C}$; données précédentes : 94°C [84] ; $K = 0,54$; $R_F = 0,72/0,43$. Mais ce composé présente une légère impureté par CGL ; IR : bandes à 780 et 850 cm^{-1} ; données précédentes 820 cm^{-1} [62].

II,3. Chloro-et Bromo 4 Dihydroxyméthyl 2,6 Phénol

Ces composés sont obtenus par la méthode de **Weiler** et **Berres** [86] : 0,5 mole de parachlorophénol + 0,5 mole de soude à 32 % + 30 cc d'eau + 1,5 mole de formol à 27 % sont mis à réagir à 50° sur bain d'huile pendant 24 heures sous courant de gaz inerte. La solution est neutralisée par HCl dilué et le précipité soumis à l'entraînement à la vapeur et séché. $F = 163^\circ$ (données précédentes 165°) , $K = 0,59$.

Il n'a pas été possible d'obtenir le dialcool phénol correspondant par hydrogénation catalytique, comme l'indiquent **Kämmerer** [84] et **Eapen** [12].

II,4. Trihydroxyméthyl 2,4,6 Phénol

Ce composé a été préparé par **Carpentier** et **Hunter** [87] et **Freeman** [83]. C'est la méthode de ce dernier qui a été retenue, car elle est plus simple et plus rapide : 0,5 mole de soude dissous dans 50 ml d'eau sont ajoutés à 0,5 mole de phénol. Après refroidissement à la température ambiante, la solution de phénate est mélangée à 150 ml d'une solution de formol à 30 % (1,5 mole). Le mélange réactionnel, abandonné 6 jours, est versé alors dans un litre d'isopropanol. Le précipité blanc de trihydroxyméthylphénate de sodium est filtré et séché pendant 3 jours à température ambiante. 0,2 mole de ce sel sont mis en suspension dans 1 litre d'acétone et on ajoute petit à petit une solution de 0,2 mole d'acide acétique dans 300 ml d'acétone. On concentre à 200 ml à l'évaporateur rotatif, à température ambiante, et on ajoute 100 ml d'éther. Une huile épaisse précipite, qui, par séchage prolongé, cristallise $F = 60-75^{\circ}\text{C}$. Après une semaine sous éther, de beaux cristaux apparaissent. $F = 75^{\circ}\text{C}$ (données précédentes 78°) ; $K = 0,525$ et tout petit pic très faible à 0,435 (qui se révèle être du 33'55'HM 44' DPM) ; $R_F = 0,24/0,73$. Ce composé est plus pur que celui obtenu dans une préparation précédente effectuée au laboratoire [41].

II,5. 3,3',5,5' Tétrahydroxyméthyl 2,2' Dihydroxy-Diphénylméthane

La méthode suivie est celle de **Freeman** [83] : 1 mole de phénol est ajoutée à 1,1 mole de soude à 50 % et 3,6 moles de formol. Le mélange est abandonné 5 jours à température ordinaire et versé dans 3 litres d'éthanol. Après 2 heures, la solution est filtrée et le précipité rincé à l'acétone et à l'éther, et séché sous vide. Après suspension de 0,4 mole de sel de sodium dans 600 ml d'acétone et addition de 0,39 mole d'acide acétique dissout dans 200 ml d'acétone, il y a précipitation de l'acétate de sodium. On filtre, réduit à 150 cc le volume du filtrat par évaporation à température ordinaire et ajoute 150 cc d'éther. N'obtenant pas de précipité, on rajoute 50 cc d'éther.

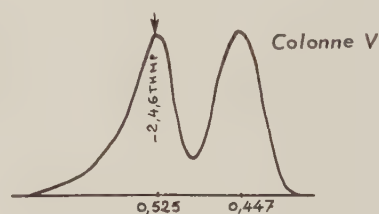
On observe alors un précipité blanc fin qui se transforme rapidement en huile. Par évaporation sous vide prolongé (5 jours) l'huile devient un solide semi cristallin. Par CPG, on observe deux pics $K = 0,525$ (2,4,6-THMP) et 0,450 (produit cherché).

Les R_F correspondants 0,73/0,24 et 0,65/0,27 confirment la présence de ces deux composés.

Ces résultats sont identiques à deux obtenus précédemment dans ce laboratoire [41].

En vieillissant, ce composé se transforme en composé à trois noyaux ($K = 0,400$), (fig. A,2).

Préparation du 33' 55' THM 44' DPM



Vieillissement à l'air

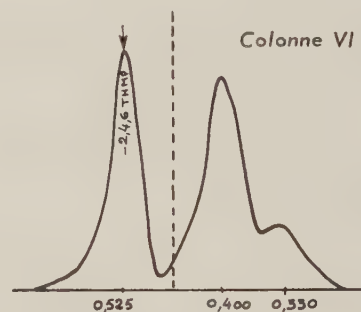


Figure A,2 -

II,6. 2,2' Dihydroxydiphénylméthane (2,2' DPM)

On a suivi la méthode de **Fraser** [9] : 1,2 mole de phénol + 0,2 mole de formol à 27 % + acétate de zinc (1 % en poids par rapport au phénol) sont mis en réaction à reflux pendant 3 heures, jusqu'à ce que 90 % du formol ait réagi. On distille l'eau à chaud, puis sous vide. Le mélange est observé par chromatographie sur gel (fig. A,3). On distingue nettement un pic à 0,525 qui pourrait être attribué au 2,2' DPM. Cette valeur de K est en accord avec la droite de calibration.

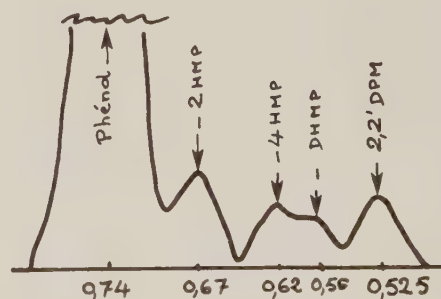


Figure A,3 - Préparation du 2,2' DPM avec l'acétate de zinc (Colonne V)

II,7. 2,4' Dihydroxydiphénylméthane (2,4' DPM)

D'après la méthode de **Yeddapanali** [11], ce composé peut être préparé par condensation du mélange suivant : 37 g de phénol + 2,5 g de saligénine (2 -HMP) + 1 g de soude, pendant 4 heures à 95° C. Après extraction à l'éther et évaporation, on obtient un mélange de composés qui, examiné par CPG (fig. A,4), montre la formation du composé 2,4' DPM à $K = 0,525$, en accord avec la droite de calibration.

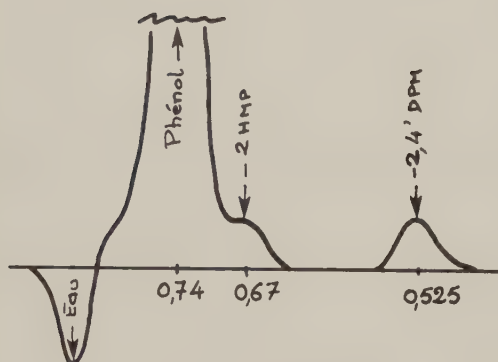


Figure A,4 - Préparation du 2,4' DPM par condensation phénol-saligénine (6 : 1)
(Colonne V)

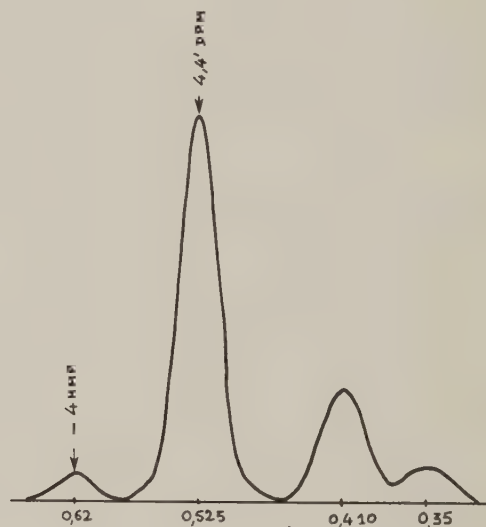


Figure A,5 - Préparation du triphénol (Colonne V)

II,8. Triphénol

On a suivi la méthode de **Bender** [79] : 3,5 g de 4 -HMP + 7,2 g de 4,4' -DPM sont mis à reflux pendant 2 heures dans 150 ml d'éthylène glycol. On distille le produit sous vide et obtient ainsi une résine brune solide. Par CPG, on retrouve les monomères à $K = 0,62$ et $0,525$ et constate l'apparition de composés à $0,41$ et $0,35$ (fig. A,5). Le premier, plus important, est attribué au triphénol. Le second pourrait être un composé plus condensé.

Manuscrit remis le 7 juillet 1970.

RÉFÉRENCES

- [1] HOLLINGDALE S.H. and MEGSON N.J.L. - J. Appl. Chem. 5, (1955), p. 616.
- [2] KERN W., D'ALL ASTA G. and KÄMMERER H.K. - Makromol. Chem. 8, (1952), p. 252.
- [3] MARTIN R.W. - *The Chemistry of Phenolic Resins*. John Wiley, New-York, (1956).
- [4] MEGSON N.J.L. - *Phenolic Resins Chemistry*. Butterworths, London, (1958).
- [5] WHITEHOUSE A.A.K., PRITCHETT E.G.K. and BARNET G. - *Phenolic Resins*. London, Iliffe Books, (1967).
- [6] REESE J. - Kunststoffe 45, (1955), p. 137.
- [7] FINN S.R. and JAMES J.W. - J. Appl. Chem. 6, (1956), p. 466.
- [8] SETO S. and OSAKI K. - J. Chem. Soc. Japan 56, (1953), p. 936.
- [9] FRASER D.A., HALL R.W. and RAUM A.L.J. - J. Appl. Chem. 7, (1957), p. 689.
- [10] YEDDANAPALI L.M. and GOPALAKRISHNA V.V. - Makromol. Chem. 32, (1959), p. 112.
- [11] YEDDANAPALI L.M. and FRANCIS D.J. - Makromol. Chem. 55, (1962), p. 72.
- [12] EAPEN K.C. and YEDDANAPALI L.M. - Makromol. Chem. 119, (1968), p. 4.
- [13] FRANCIS D.J. and YEDDANAPALI L.M. - Makromol. Chem. 125, (1969), p. 119.
- [14] ZINKE A. and ZIEGLER E. - Chem. Ber. 74, (1941), p. 541.
- [15] BROCKMANN W., BROCKMANN H. und BUDZIKIEWICZ H. - Kaut., Gummi, Kunst. 21, (1968), p. 579.
- [16] HULTZSCH K. - Kunststoffe 39, (1949), p. 192.
- [17] FREEMAN J.H. and LEWIS C.W. - J. Am. Chem. Soc. 74, (1952), p. 6257.
- [18] ZAVITSAS A., BEAULIEU R.D. and LEBLANC J.R. - J. Polym. Sci., A1, 6, (1958), p. 2541.
- [19] IMOTO M., KAKIUCHI H. and KONDO S. - J. Inst. Polyt. Osaka City, Univ., Ser. C, 2, (1952), p. 180.
- [20] FREEMAN J.H. - Anal. Chem. 24, (1952), p. 955 et 2001.
- [21] REESE J. - Angew. Chem. 66, (1954), p. 170.
- [22] VANSCHIEDT A., ITENBERG A. and ANDREEVA T. - Chem. Ber. 69, (1936), p. 1900.
- [23] GARDIKES J.J. and KONRAD E.M. - Am. Chem. Soc., Div. of Org. Coat. and Plast. Chem. Preprints 26, n° 1, (1966), p. 131.
- [24] BUZAGH A., UDVARHELYI K., and HORKAY F. - Kolloid Z., 154 (2), (1957), p. 130.
- [25] SALAMATOVA V.A. and TIRVINSKAIA M. - Plast. Massy 1966 n° 8, p. 70.
- [26] SPENCER R.S. - J. Polym. Sci. 3, (1948), p. 606.
- [27] FRANZ J. - Plast. Kaut. 12, (1965), p. 588.
- [28] MÜLLER H.F. and MÜLLER I. - Kunststoffe 38, (1948), p. 25.
- [29] JACQUE L., JOUSSELIN A. et MILLOT F. - C.R. Ac. Sc. de Paris, t. 227, (1948), p. 1031.
- [30] FUCHS O. - Z. für Elektrochimie 60, (1956), p. 229.
- [31] SCHRÖDER E. - Plast. Kaut. 9, (1962), p. 395.

- [32] BARTHEL R. - *Plastics* (Holland) 2, (1949), p. 247.
- [33] MARTIN R.W. - *J. Am. Chem. Soc.* 74, (1951), p. 3024.
- [34] HIGGINBOTTOM H.P., GULBERTSON H.M. and WOODBREY J.C. - *Anal. Chem.* 37, (1965), p. 1021.
- [35] JACOVIC M.S. - *Contribution à l'étude de la coloration des résines formophénoliques*. Thèse, Paris (juin 1963).
- [36] OUCHI K. - *Carbon* 4, (1966), p. 59.
- [37] KOHN S. - *Rech. Aérosp.* 68, (janv.,fév. 1959), p. 39
- [38] D'ALELIO G.F. - *Experimental Plastics and Synthetic Resins*. John Wiley, New-York, (1946).
- [39] CANTOW M.J.R. - *Polymer Fractionation*. Academic Press, New-York, (1967).
- [40] MOORE J.C. - *J. Polym. Sci. A*, 2, 835, (1964).
- [41] OMNES J. et DOUSSIN L. - Note Technique O.N.E.R.A. non publiée.
- [42] WOODBREY J.C., HIGGINBOTTOM H.P. and CULBERTSON H.M. - *J. Polym. Sci. A*3, (1965), p. 1079.
- [43] STEVENS M.P. and PERCIVAL D.F. - *Anal. Chem.* 36, (1964), p. 1023.
- [44] BROCHET A. et CAMBIER R. - *C.R.Ac. Sc. de Paris*, t. 120, (1895), p. 449.
- [45] MOKEEVA R.M., BOULIGINE B.N. and MOURACHOV I.C. - *Plast. Massy* 6, (1968), p. 54.
- [46] GAUTHEROT G. - *Contribution à l'étude de la dégradation des résines phénoliques*. Thèse, Paris, (octobre 1968),
Publication O.N.E.R.A. n° 127 (1969).
- [47] DE VRIES A.J., LE PAGE M., BEAU R. et GUILLEMIN C.L. - *Anal. Chem.* 39, (1967), p. 935.
- [48] HEITZ W. and KERN W. - *Makrom Chem.* 1, (1967), p. 150.
- [49] REID R.C. and SHERWOOD T.K. - *The properties of liquids and gases*. 2nd ed. Mc Graw-Hill, New-York, (1966), chap. 2.
- [50] BAUER N. and LEWIN S.Z. - *Technique of Organic Chemistry*. vol. 1, Weissberger, Ed. Interscience Publ., New-York,
(1959), p. 141.
- [51] SMITH W.B. and KOLIMANSBERGER A. - *J. Phys. Chem.* 69, (1963), p. 4157.
- [52] CAZES J. et GASKILL D. - *Séparation Sci.* 2, (1967), p. 421.
- [53] HENDRICKSON J.G. - 4th Intern. Seminar GPC, Miami (mai 1967), Reprints, p. 139.
- [54] HENDRICKSON J.G. and MOORE J.C. - *J. Polym. Sci. A*1. 4, (1966), p. 1967.
- [55] NEWMAN M.S. - *Steric Effects in Organic Chemistry*. John Wiley, New-York, (1956).
- [56] BECKER E.D. - *Spectrochem. Acta* 17, (1961), p. 436.
- [57] PIMENTEL G.C. and Mc CLELLAN A.L. - *The Hydrogen Bond*. W.H. Freeman, San Francisco, (1960).
- [58] BUC H. - *Ann. Chimie (Paris)* 8, (1963), p. 409.
- [59] ROBERTSON - *Proceedings of Royal Soc., séries A*, 167, (1938), p. 122.
- [60] HUNTER R.F. - *Chem. and Ind.* 155, (1953).
- [61] ACKERMARK B. - *Acta Chem. Scand.* 15, (1961), p. 985.
- [62] RICHARDS R.E. and THOMPSON H.W. - *J. Chem. Soc.* 1220, (1947).
- [63] KUHN L.P. - *J. Am. Chem. Soc.* 74, (1952), p. 2492.
- [64] FREEMAN J.H. and LEWIS C.W. - *J. Am. Chem. Soc.* 76, (1954), p. 2080.
- [65] WHITTAKER E.J.W. - *Acta Cryst.* 6, (1953), p. 714.
- [66] BRYANT W.M.D., MITCHELL J. and SMITH D.M. - *J. Am. Soc.* 62, (1940), p. 3504.

- [67] QUINN E.J., OSTERHOUDT H.W., HECKLES J.S. and ZIEGLER D.C. — Anal. Chem. 40, (1968), p. 547.
- [68] ALDERSLEY J.W., BERTRAM V.M.R., HARPER G.R. and STARK B.P. — British Polym. J. 1, (1969), p. 101.
- [69] HAGEN E. and SHROEDER E. — Plast. Kaut. 16, (1969), p. 335.
- [70] NORLANDER B.W. — Oil, Paint and Drug Rep. 130, (1936), p. 3.
- [71] YANAGITA M. — J. Soc. Chem. Ind. Japan, 45, (1942), p. 1297.
- [72] DEBING L.M., MURRAY G.E. and SCHATZ R.J. — Ind. Eng. Chem. 44, (1952), p. 354.
- [73] MOHAN G.R. — Thèse (Madras), (1953).
- [74] JONES T.T. — J. Soc. Chem. Ind. (London) 65, (1946), p. 264.
- [75] GOLDBLUM K.B. — J. Soc. Chem. Ind., (London) 69, (1950), p. 102.
- [76] DE JONG J.I. et DE JONGE J. — Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 74, (1953), p. 497.
- [77] PEER H.G. — Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 78, (1959), p. 631 et 851.
- [78] AMOUROUX R. et BERTHIER P. — J. Chim. Physique 64, (1967), p. 1628.
- [79] BENDER H.L., FARMAN A.C., GUYER I.N., APEL F.N. and GIBB T.B. — Ind. Eng. Chem. 44, (1952), p. 1610.
- [80] BURKE W.J., RUETMAN S.H. and HIGGINBOTTOM H.P. — J. Polym. Sci. 38, n° 134, (1959), p. 513.
- [81] BIEDERMAN J. — Ber. Deutsch. Chem. Ges., 19, (1886), p. 2373.
- [82] KELECSENYI-DUMESNIL E. — Bull. Soc. Chim., (1955), p. 815.
- [83] FREEMAN J.H. — J. Am. Soc. 72, (1950), p. 1982.
- [84] KAMMERER H. and GROSSMAN M. — Chem. Ber. 86, (1953), p. 1492.
- [85] HANUS F. — J. Prakt. Chem. 158, (1941), p. 254.
- [86] WEILER M. und BERRES K. — Deutsch. Reich Pat. 510.447, (1930).
- [87] *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. London, Chem. Soc., Burlington House, (1965).
-

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT :

THESE DE : DOCTEUR INGENIEUR

NOM : DUVAL

Prénoms : Michel

né le 8 Septembre 1944 à NANTES Loire atlantique Dép^t :

1ère THESE : Caractérisation des polycondensats formophénoliques
par chromatographie sur gel.

2e THESE (Propositions faites par l'Université) :



Vu et Approuvé

PARIS, le 6 Juillet 1971

Le Président

de l'Université de PARIS VI

A handwritten signature in dark ink, consisting of several loops and a long horizontal stroke.

